

DÉTERMINATIONS PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES EAUX SULFUREUSES

DE
MONTMIRAIL, GIGONDAS (Vaucluse) et MONTBRUN (Drôme)
ET ANALYSE DES GAZ

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET HYDROLOGIE
DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

le Lundi 23 Novembre 1942

PAR

Jeanne GRISCELLI

Née le 6 Décembre 1916, à Venaco (Corse)

Ex-préparateur au Laboratoire de Chimie Analytique et Hydrologie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Examineurs de la Thèse	{	MM. les Professeurs :	{	
		RIMATTEI, <i>Président</i>		
		MERCIER		
		BRAHIC		
		ARNOUX		<i>Assesseurs</i>

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU « PETIT MARSEILLAIS »
19^e, Cours du Vieux-Port, 19^e

1942

**DETERMINATIONS PHYSICO-CHIMIQUES
SUR LES EAUX SULFUREUSES**

DE

MONTMIRAIL, GIGONDAS (Vaucluse) et MONTBRUN (Drôme)

ET ANALYSE DES GAZ

DÉTERMINATIONS PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES EAUX SULFUREUSES

DE
MONTMIRAIL, GIGONDAS (Vaucluse) et MONTBRUN (Drôme)
ET ANALYSE DES GAZ

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET HYDROLOGIE
DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

Le

1942

PAR

Jeanne GRISCELLI

Née le 6 Décembre 1916, à Venaco (Corse)

Ex-préparateur au Laboratoire de Chimie Analytique et Hydrologie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Examineurs
de la Thèse

MM. les Professeurs :

RIMATTEI, *Président*
MERCIER
BRAHIC
ARNOUX

Assesseurs

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU « PETIT MARSEILLAIS »
19, Cours du Vieux-Port, 19

1942

PERSONNEL DE LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE GÉNÉRALE ET COLONIALE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

Doyen : L. CORNIL

Assesseur : F. MERCIER

Doyen Honoraire : L. IMBERT

Professeurs Honoraires : MM. MOITESSIER, CASSOUTE

OLMER, GAUJOUX, AUBARET, COTTE

Chargé de Cours Honoraire : M. TIAN

Secrétaire : J. COMTE

Bibliothécaire : M^{me} PEROL

Professeurs

Anatomie	MM. CORSY
Anatomie Pathologique et Pathologie Expérimentale.....	CORNIL
Bactériologie	ROUSLACROIX
Chimie Analytique et Hydrologie.....	RIIMATEI
Chimie Médicale	ROCHE
Clinique Chirurgicale	FIOLE
Clinique Chirurgicale	BOURDE
Clinique Exotique	HECKENROTH
Clinique des Maladies Nerveuses	ROGER
Clinique Médicale	AUDIBERT
Clinique Médicale	MATTEI
Clinique Médicale	MONGES
Clinique Médicale Infantile	GIRAUD
Clinique Obstétricale	VAYSSIÈRE
Clinique Ophtalmologique	JAYLE
Clinique Oto-Rhino-Laryngologique	BREMOND
Clinique Urologique	CHAUVIN
Histoire Naturelle	N.
Histologie	ROMIEU
Hygiène Générale et Coloniale.....	VIOLE
Médecine Légale	MOSINGER
Parasitologie	JOYEUX
Pathologie Chirurgicale	MOIROUD
Pharmacodynamie et Matière Médicale.....	F. MERCIER
Pharmacie	VIGNOLI
Physiologie	MALMEJAC
Physique	CHEVALLIER
Thérapeutique	POINSON
Professeur sans Chaire	POURSINES

Chargé de Cours

Clinique Dermatologique	M. VIGNE
-------------------------------	----------

Agrégés en exercice

MM. SAUTET, DUBOULOZ, BERTHIER, BALANSARD, BRAHIC, FIGARELLA, ARNOUX, CHOSSON, DELPHAUT, R. IMBERT, PAILLAS, AUDIER, DOR, RECORDIER, SALMON.

Chargés des fonctions d'agrégé

Chimie médicale	M. DERRIEN
Physiologie	DONNET

Chargés des Cours complémentaires

Anatomie descriptive et topographique	MM. SALMON
Chimie minérale	ARNOUX
Clinique de la tuberculose.....	BERTHIER
Clinique des maladies contagieuses	PERIOT
Clinique chirurgicale infantile	R. IMBERT
Clinique stomatologique	ACHARD
Clinique gynécologique	FIGARELLA
Hydrologie clinique et thérapeutique.....	PIERI
Médecine opératoire	DOR
Microbiologie	BOYER
Neuro-Chirurgie	ARNAUD
Obstétrique	CHOSSON
Pharmacodynamie aux Pharmaciens	DELPHAUT
Psychiatrie	ALLIEZ
Toxicologie	GUILLOT



A MES PARENTS

*Témoignage d'inaltérable affection et
de reconnaissance éternelle.*

A TOUS LES MIENS

A NOTRE MAITRE ET PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR RIMATTEI

Chevalier de la Légion d'Honneur

Qui, dès le début de nos études, nous fit le grand honneur de nous accueillir dans son laboratoire.

Par son lumineux enseignement, il a su nous initier à la fois à l'hydrologie et à cette science fondamentale qu'est la Physico-Chimie.

Après nous avoir inspiré le sujet de ce travail, il nous a constamment dirigée au milieu des écueils que comporte sa réalisation. En acceptant la présidence de cette thèse, il nous apporte un nouveau témoignage de sollicitude.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre profonde admiration et notre respectueux attachement.

A NOTRE JURY DE THESE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MERCIER

Assesseur au Doyen

*Sa présence dans notre Jury de Thèse
est une nouvelle marque de l'intérêt
qu'il nous a toujours témoigné.*

*Qu'il veuille croire en notre respec-
tueuse et sincère gratitude.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ BRAHIC

*Qui a bien voulu accepter de juger ce
travail.*

*Témoignage de respectueuse recon-
naissance.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ ARNOUX

*Qui, pendant toute la durée de nos
études, n'a cessé de nous faire bénéficier
de ses précieux conseils.*

*Nous garderons vivant le souvenir du
Maître bienveillant qu'il a toujours été
pour nous.*

*Qu'il veuille trouver ici l'expression de
notre gratitude et de notre reconnais-
sance.*

A MADemoisELLE GRIMAUD, ASSISTANTE

*Qui, en toute occasion, ne nous a
mesuré ni son temps, ni ses conseils.*

A NOS CAMARADES DU LABORATOIRE
DE CHIMIE ANALYTIQUE ET HYDROLOGIE

ET EN PARTICULIER

A MADemoisELLE TREDEZ

*Nous exprimons ici nos sentiments de
bien cordiale amitié.*

INTRODUCTION

Les recherches qui font l'objet de notre thèse ont été consacrées d'abord à l'étude de quelques sources sulfureuses et font partie d'un travail d'ensemble entrepris il y a quelques années au Laboratoire d'Hydrologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille, afin d'établir l'inventaire systématique des ressources thermales et hydrominérales actuellement disponibles dans la région du Sud-Est. Cette tâche répond à une double préoccupation : compléter par des déterminations physico-chimiques modernes les renseignements déjà anciens que l'on possède sur les sources étudiées, et en même temps étudier la situation matérielle des stations correspondant à ces sources, de manière à rendre possible, par l'utilisation des ressources locales, le développement de la thérapeutique hydrologique, surtout en ce qui concerne le thermoclimatisme social.

Notre travail a été facilité par un séjour assez prolongé dans un laboratoire d'Hydrologie bien outillé et par l'attribution qui nous a été faite, sur la proposition de notre maître, le professeur Rimattei, d'une bourse de voyage de l'Institut d'Hydrologie de Paris. Grâce à cette bourse nous avons pu nous rendre aux stations jadis assez prospères et aujourd'hui presque oubliées de Montmirail, Gigondas (Vaucluse) et Montbrun (Drôme). Au cours de notre voyage nous avons pu visiter les griffons, faire sur place les mesures indispensables et prélever les échantillons destinés à l'étude de l'évolution physico-chimique de ces eaux au laboratoire. Nous nous sommes enquis des installations actuellement existantes dans ces stations. De plus nous avons pu recueillir sur place une documentation intéressante concernant l'histoire des sources étudiées.

En ce qui concerne l'analyse physico-chimique des eaux, nous nous sommes attachée surtout aux méthodes permettant de caractériser l'état de l'eau minérale au moment de l'analyse plutôt qu'aux techniques classiques fournissant la masse des différents éléments qui constituent le résidu d'évaporation de cette eau (analyse de l'eau morte). Cependant sur ce résidu d'évaporation nous

avons pu établir, grâce à l'installation d'un dispositif perfectionné, et avec le concours de Milles Grimaud et Tredez, un document que nous croyons nouveau sur chacune des eaux étudiées : le spectre d'émission qui fixe d'une manière durable une propriété importante de ce résidu, c'est-à-dire la présence d'éléments chimiques décelables après excitation avec une étincelle à haute fréquence.

Nous exposerons successivement les résultats de nos recherches concernant chacune des stations de Montmirail, Gigondas et Montbrun, et nous résumerons brièvement les différences et les ressemblances qui existent entre ces trois stations. Enfin, nous compléterons notre travail par une étude sur l'analyse des gaz dissous dans les eaux minérales ou existant au voisinage des griffons.

Ayant été chargée, comme préparateur, de collaborer à l'installation de matériel spécial relatif à l'analyse des gaz, nous en avons profité pour faire un certain nombre de mesures permettant de contrôler le fonctionnement des appareils utilisés, par l'emploi simultané de méthodes gazométriques et chimiques ; et en même temps de déterminer, comme caractéristique peu employée de la constitution chimique des eaux minérales, leur teneur en gaz totaux dissous avec, bien souvent, la composition de ces gaz.

Ainsi aux résultats généralement obtenus (déterminations physiques et chimiques courantes) nous avons ajouté pour les eaux étudiées, quelques données nouvelles : repère spectroscopique, nature et proportion des gaz dissous, réalisant ainsi le programme annoncé au début de cette introduction.

PREMIERE PARTIE

ETUDE PARTICULIERE DES STATIONS

TECHNIQUES UTILISEES

Avant d'entrer dans les détails descriptifs des résultats d'analyse, nous indiquerons sommairement les méthodes classiques que nous avons utilisées.

I. — PRÉLÈVEMENT. — L'eau a été prélevée par puisage direct au griffon dans des bouteilles de bière, préalablement lavées au mélange sulfo-chromique, puis à l'eau distillée et enfin rincées à l'eau à analyser. Les bouteilles étaient bouchées immédiatement après le prélèvement sans introduction d'air, et transportées à l'établissement où l'analyse était faite aussitôt.

Pour l'eau transportée à Marseille, au Laboratoire de la Faculté, le prélèvement était fait dans les mêmes conditions.

II. — MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE. — Les mesures de résistance électrique ont été effectuées suivant le principe du pont de Kohlrausch, réalisé par une boîte à pont mise en série avec une boîte étalon et la cuve contenant l'eau à étudier. Le courant continu était fourni par un accumulateur à un buzzer alimentant le pont. Nous avons utilisé les cuves spéciales du professeur Rimat-
tei de constantes 6, 845 et 3, 166.

Les résultats sont exprimés en mhos $\text{cm} \cdot \text{cm}^2$ et ramenés à la température de 18°.

III. — pH. — Nous avons employé le colorimètre de Hellige avec colorants et disques qui donne le pH avec une approximation de 0.1 à 0.2 en valeur absolue.

IV. — SPECTROGRAPHIE. — Nous avons tenu à faire l'analyse spectrographique des extraits des eaux étudiées au cours de ce travail, afin de voir si nous ne pouvions pas déceler ainsi la présence de certains éléments que nous n'avons pas recherchés chimiquement.

L'appareil qui nous a servi, est un grand spectrographe de Féry. L'optique de cet appareil est réduite au minimum, elle comporte seulement un prisme de quartz à faces courbes sphériques. La première face est réfringente tandis que la deuxième, argentée, se comporte comme un miroir. Les courbures de ces deux faces et la position de la fente sont choisies de telle manière que le système est stigmatique pour toutes les longueurs d'onde et l'on obtient un spectre dont les raies sont réparties sur une surface cylindrique.

La plaque photographique épouse la courbure de ce spectre dont les raies sont parfaitement nettes.

Cet appareil permet d'obtenir des spectres très étendus et très étalés, avec une bonne séparation de raies dans la région du proche ultra-violet où beaucoup d'éléments émettent des raies nombreuses (Le spectre de 215 mm de long s'étend de $\lambda = 6.700$ U. A. à $\lambda = 2.200$ U. A.).

La simplicité du système optique du spectrographe de Féry lui confère une grande luminosité en sorte qu'il est possible d'utiliser des fentes très fines. Nos clichés ont été obtenus avec une ouverture de fente de $1/100^{\text{me}}$ de mm.

Nous avons utilisé des plaques Lumière, micro-panchro, extra minces. La source lumineuse était une étincelle fournie par un générateur à haute fréquence éclatant entre deux électrodes de fer pur, pour le spectre de référence, et de cuivre électrolytique pour tous les autres clichés. Les extraits des eaux à analyser étaient placés dans une cavité creusée dans l'électrode inférieure.

Les longueurs d'onde des raies correspondant à l'extrait ont été déterminées au moyen d'un comparateur spécial, grâce à la présence simultanée sur le cliché des raies à déterminer et des raies des spectres de référence du cuivre et du fer. On trouvera pour chaque station le cliché correspondant à l'eau étudiée spectrographiquement.

V. — SULFURATION. — Ces mesures ont été effectuées le plus rapidement possible pour éviter l'oxydation des sulfures.

Nous avons traité un volume connu d'eau par un excès de solution d'iode N/100 et nous avons titré l'excès d'iode, en présence d'empois d'amidon, par une solution d'hyposulfite N/100 préalablement titrée à l'aide d'une solution de IO^3 K à 0,3567 g. par litre, qui

correspond à une solution d'iode N/100. Les résultats obtenus ont été exprimés :

- a) en cm^3 d'I N/10 absorbés ;
- b) en degrés sulhydrométriques de Dupasquier : un degré correspondant à 10 mg d'Iode absorbés.
- c) en mg de soufre par litre puisqu'il n'y a que des traces d'hyposulfites.

VI. — ALCALINITÉ. — Elle a été mesurée par la méthode directe au moyen d'une solution titrée de SO^4H^2 en présence d'hélianthine comme indicateur. Les résultats ont été exprimés en mg de CO^3Ca par litre.

VII. — CHLORURES. — Nous avons utilisé la méthode de Mohr modifiée par Touplain pour transformer en sulfates les sulfures et hyposulfites : 100 cm^3 d'eau sont portés à l'ébullition et traités par une solution à 10 % de persulfate d'ammonium. On neutralise par du carbonate de Ca et on titre, après refroidissement par une solution de NO^3Ag N/20 en présence de chromate de potassium.

Les résultats sont exprimés en mg de ClNa par litre.

VIII. — DEGRÉ HYDROTIMÉTRIQUE. — Pour toutes les eaux riches en sels alcalino-terreux dont le degré hydrotimétrique est supérieur à 100, nous avons mesuré :

a) *le degré total* : sur 10 cm^3 d'eau portés à 40 avec de l'eau distillée bouillie et refroidie.

b) *le degré permanent* : la même mesure est effectuée sur 10 cm^3 d'eau permanente obtenue de la manière suivante :

100 cm^3 d'eau sont portés à l'ébullition pendant 20 minutes. Après refroidissement on filtre et on ramène au volume initial.

IX. — EXTRAIT SEC. — Un litre d'eau est évaporé au bain-marie. Le résidu est séché à 120° jusqu'à poids constant.

X. — ANALYSE DES GAZ. — Voir étude particulière.

STATION DE MONTMIRAIL

GEOGRAPHIE

Montmirail fait partie de la commune de Vacqueyras, dans le département du Vaucluse et se trouve à 36 kms d'Avignon. Il est situé sur les derniers contreforts du Mont-Ventoux, dans une région très pittoresque, aux promenades embaumées de senteurs aromatiques et résineuses, d'où l'œil découvre un panorama ravissant : au nord les « Dentelles Sarrazines » l'abritent contre le mistral et contribuent à lui donner un climat méditerranéen très agréable, au Levant le Mont Ventoux (1.885 m.) et ses cimes toujours neigeuses. Douceur du climat, beauté du paysage, agrément du séjour, justifient l'étymologie de son nom romain « Mons mirabilis ». Le sous-sol de Montmirail fournit de nombreuses sources. On trouve d'abord une source ferrugineuse dont la composition a été déterminée en 1877 par l'Ecole des Mines. On y trouvait également une eau purgative dite « l'Eau Verte » qui s'écoulait (à 2 kms de la source sulfureuse) au fond d'une grotte à parois de gypse compact, tapissées d'efflorescences gypseuses et de taches vertes.

L'Eau Verte devait ses propriétés à la marne triasique que E. Raspail a appelée « Roche Epigénique ». Cette roche, très riche en sulfate de magnésie et de soude et en pyrites, abandonnait ses éléments à l'Eau Verte par lixiviation, en lui donnant des propriétés laxatives très intéressantes. Pour remplacer cette source tarie depuis plus de 25 ans, les propriétaires, avec le concours de M. Gouirand, inspecteur des pharmacies du Vaucluse, réalisèrent « artificiellement » le produit autrefois offert par la nature.

Bien que la réputation de Montmirail soit due surtout à l'Eau Verte, son eau sulfurée calcique, plus connue sous le nom d'eau de Vacqueyras, est utilisée depuis une époque très reculée comme semblent l'établir les vestiges celtiques, romains et sarrazins découverts dans la région.

C'est cette eau que notre travail a pour but d'étudier.

HYDRO-GEOLOGIE

C'est du sein d'un système de couches appartenant au terrain sextien que jaillissent, dans un ravin encaissé et couvert, les sources sulfureuses de Montmirail.

Nous empruntons quelques renseignements sur les caractères géologiques des griffons au rapport de M. l'ingénieur des Mines Charbonneau (15 novembre 1935) : « Les terrains que l'on rencontre à Montmirail, au voisinage du ravin des Eaux Minérales, sont d'âge lattorlien et en général quasi verticaux, de direction Est-Ouest. On y trouve des alternances irrégulières de bancs schisteux, d'aspect analogue aux calcaires en plaquettes de la région de Manosque (calcaire siliceux ne présentant aucune trace de gypse) avec lits de lignite intercalés, et de bancs argileux qui pourraient renfermer de la pyrite. Ces bancs sont à peu près perpendiculaires au ravin qui les a érodés. De part et d'autre de ce ravin on rencontre plusieurs griffons ».

Un plan détaillé annexé à une demande de déclaration d'intérêt public, présentée en 1858 par le docteur Bourbousson, alors propriétaire des Eaux, indique quatre émergences très voisines les unes des autres, trois sur la rive gauche et une sur la rive droite du ravin et « que l'on peut regarder comme constituant une source unique ».

Conformément aux conclusions de ce rapport, il semble que l'origine des eaux qui sourdent à Montmirail, constitue, vu l'état des lieux, un problème d'hydro-géologie très complexe que nous n'étudierons pas ici ; mais au point de vue pratique, on peut affirmer qu'il existe au moins un griffon bien déterminé qui peut alimenter l'Etablissement Thermal ; l'étude physico-chimique à laquelle nous nous sommes livrée, a pour but essentiel d'identifier l'eau disponible et utilisable pour le traitement des maladies.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU SULFUREUSE DE MONTMIRAIL

Cette source fournit 5 litres à la minute d'une eau incolore, limpide, froide. Exposée à l'air son odeur sulfureuse se développe puis se perd lentement. Elle a une température constante de 15°.

La première analyse a été faite en 1788, par le Dr. Chevaudier, d'Avignon. Vauquelin qui en refit une en 1818 s'exprimait ainsi : « L'eau minérale provenant de la source de Montmirail est très composée, puisque indépendamment de 5 espèces de sels, elle contient du gaz hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique ».

« Cette eau doit avoir des propriétés médicinales très marquées; à en juger par sa composition, elle mérite d'être placée au

nombre de celles qui jouissent d'une grande réputation ». Il donne les résultats suivants :

Sulfate de chaux	1 g. 208
Carbonate de chaux	0 g. 3717
Sulfate de magnésie	0 g. 425
Sulfate de soude	0 g. 291
Carbonate de magnésie	0 g. 100
Gaz hydrogène sulfuré	1 centilitre
Acide carbonique	2 centilitres

Vers la même époque, d'autres analyses furent faites sur place par MM. Gaudibert et Barnier, pharmaciens.

ANALYSE DE M. GAUDIBERT, pharmacien à Carpentras, membre du Jury Médical^o du Vaucluse :

Sulfate de chaux	1 g. 62
Carbonate de chaux	0 g. 3731
Sulfate de magnésie	0 g. 306
Sulfate de soude	0 g. 3448
Muriate de soude	0 g. 18
Muriate de magnésie	0 g. 112
Acide hydrosulfurique	q. non précisée

ANALYSE DE M. BARNIER, pharmacien :

Sulfate de chaux	1 g. 230
Carbonate de chaux	0 g. 3702
Sulfate de magnésie	0 g. 308
Sulfate de soude	0 g. 400
Hydrochlorate de magnésie	0 g. 150
Gaz acide carbonique	2 centilitres
Acide hydrosulfurique	1 centilitre env.

Les moyens d'investigation de 1818 n'ayant pas permis de connaître toute la richesse minérale de cette eau, une nouvelle analyse fut demandée au Ministre, en 1856.

Elle fut faite par Ossian Henri, qui donna les résultats suivants :

Acide sulfhydrique libre	0 g. 07067
Azote	indéterminé
Sulfure de calcium :	0 g. 040
» Na	} 0 g. 006
» Mg	
Sulfate anhydre de chaux	1 g. 671
» » Mg	} 0 g. 523
» » Na	
Chlorure de Mg :	0 g. 306
» Na	} 0 g. 906
» Ca	
Bicarbonate de chaux :	} 0 g. 440
» magnésie	
Minéralisation totale	3 g. 23

En 1892, Wilm donnait les résultats suivants pour 1 litre d'eau à 16° :

Acide carbonique des bicarbonates	0 g. 2652
» » libre	0 g. 0259
Sulfure de Ca	0 g. 0389
Hyposulfite de Ca	0 g. 0018
Carbonate de Ca	0 g. 2900
» Mg	0 g. 0097
Silice	0 g. 0170
Sulfate de Ca	1 g. 1070
» Mg	0 g. 4662
» Na	0 g. 1331
» K	0 g. 0239
Chlorure de Na	0 g. 1487
Ammoniaque — Fer	traces
Br — I	faibles traces
Matières organiques	0 g. 0861
Poids du résidu vers 200°	2 g. 3224

Bicarbonate correspondant aux carbonates neutres :

Bicarbonate de Ca	0 g. 4176
» Mg	0 g. 0147

De nombreuses analyses ont été faites par la suite. La dernière est celle de M. Bordas, qui date de juillet 1934 : Eau de la source A.

Il donne les résultats suivants :

Détermination effectuée sur place :

Temps beau et calme.	
Température de l'air à 2 m/m du sol à	
l'ombre	25°5
Température de l'eau	15°2
Résistivité électrique en ohms	460
Conductibilité en ohms	2.18×10^{-3}
Degré sulfhydrométrique total	25
Recherches des hyposulfites	traces
Soufre total des composés sulfurés	31 mg

Analyses chimiques :

Extrait sec à 180°	2 g. 098
» sulfaté	2 g. 301
Sexquioxyde de fer et d'alumine	traces
Calcium en Ca	0 g. 303
Magnésium en Mg	0 g. 053
Ammonium en NH^4	néant
Potassium en K	0 g. 069
Sodium en Na	0 g. 048
Chlore en Cl	0 g. 007
Acide sulfurique en SO^4	1 g. 187
» carbonique en CO^3	0 g. 359
» nitrique	néant
» nitreux (réaction de Griess)	négative
Matières organiques en O	0 g. 034
Soufre des composés sulfurés en S	0 g. 031

Etude spectrographique du résidu d'évaporation à 120° de l'eau sulfureuse de Montmirail (Vaucluse)



De haut en bas : Spectre d'émission du fer
Spectre d'émission de l'extract de l'eau
Spectre d'émission du cuivre

Résultats de nos mesures sur l'eau de Montmirail

Mesures effectuées	Au griffon	Au Laboratoire (1)	
		15 jours après	3 mois après
Conductivité			
mhos cm-cm ² × 10 ⁻³	2.215	2.215	2.197
pH	6,8	6,8	7,2
Sulfuration			
a) cm ³ I N/10 absorbés ..	7.75	7.75	7.1
b) degrés Dupasquier ...	9.84	9.84	9
c) mg soufre	12.4	12.4	11.36
Alcalinité (mg. CO ³ Ca)			
Totale	370	370	330
Permanente	40	40	35
Degré hydrotimétrique			
Total	148		
Permanent	120		
Chlorures en mg ClNa	137,7		
Chaux en CaO (gr.)	0,6076		
Magnésie en MgO (g.)	0,0408		
CO ² a) libre	0,0308		
b) des bicarbonates ..	0,088		
c) des carbonates	0,1254		
Sulfates en SO ⁴ (g.)		1.147	
Extrait sec		2.336	
SiO ² - Fe ² O ³ - Al ² O ³		0.0272	
Composition de l'air ambiant			
CO ² en cm ³	0		
O ² en cm ³	198		
Gaz totaux dissous en cm ³		74	

REMARQUE : Tous nos résultats sont rapportés à un litre d'eau sulfureuse.

(1) Analyses effectuées sur l'eau conservée dans des bouteilles de bière bien bouchées et sans air.

Interprétation des résultats et évolution de l'eau

Nous avons rapproché des analyses de la source sulfureuse de Montmirail faites à des dates bien différentes afin de nous rendre compte si cette source avait subi avec le temps des variations importantes de composition chimique. Ces analyses s'échelonnent sur plus d'un siècle. La première, faite par Vauquelin, date en effet de 1818, et les mesures les plus récentes, celles du Docteur Bordas, sont de 1934, et les nôtres de juin 1941. Mais la comparaison des résultats n'a pas été aussi intéressante que nous le pensions ; en effet, ils sont fonction à la fois des déterminations analytiques réalisées à différentes époques et de l'interprétation qui en a été faite. Or, nous ne connaissons ni les méthodes analytiques utilisées par les différents auteurs, ni les conventions particulières à l'aide desquelles ils ont exprimé leurs résultats.

La première caractéristique de l'eau sulfureuse que nous avons étudiée est sa teneur en soufre-élément par litre, valeur assez facile à calculer quel que soit le mode d'expression employé, puisque la teneur en hyposulfite de cette eau est très faible par rapport à celle en sulfures. Les anciennes analyses font connaître simplement la richesse en SH^2 exprimée en centilitres de ce gaz dans les conditions normales. A ce point de vue, les analyses de Vauquelin et de Barnier (1818) sont concordantes : elles donnent un centilitre, ce qui correspond à une richesse en soufre de 14 mg. environ par litre.

Si nous considérons l'analyse faite par Wilm en 1892 nous voyons qu'il trouve 18 mg., ce qui semble indiquer une augmentation de la teneur en soufre. Ce phénomène semble s'être accentué 40 ans plus tard puisque l'analyse du D. Bordas, en 1934, donne 31 mg. de soufre total par litre. Dans nos expériences faites au laboratoire et au griffon nous avons trouvé seulement 12,4 mg. de soufre.

Cette quantité est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Vauquelin et Barnier (1818) et ne s'écarte pas sensiblement du résultat donné par Wilm en 1892.

En résumé, si on ne tient pas compte des résultats de 1934, on peut dire que la teneur en soufre de cette eau n'a pas beaucoup varié au cours du siècle où ont été faites les analyses.

Un deuxième constituant important de l'eau de Montmirail est le sulfate de calcium (eau sulfatée calcique sulfhydriquée) dont la

présence dans l'eau explique la production d'hydrogène sulfuré et de sulfures par réduction du sulfate.

En compulsant les analyses que nous avons pu recueillir, nous avons constaté que cette quantité a légèrement varié au cours du temps, mais là aussi, l'interprétation des résultats analytiques peut masquer les variations réelles des constituants ; ainsi le calcul de la teneur de l'eau en ions SO^4 , à cause des bases autres que la chaux, réduit les écarts observés, entre les différentes analyses comme le montre le tableau comparatif ci-après :

Dates	1818			1856	1892	1934	1941
Auteur	Vauquelin	Gaudibert	Barnier	O. Henry	Wilm	Bordas	Griscelli
SO^4	1.426	1.665	1.438	1.598	1.278	1.187	1.147

Il semble donc que la quantité d'ions SO^4 présente dans l'eau de Montmirail, a constamment diminué, surtout depuis 1856.

Pour le chlore, les analyses sont encore moins concordantes, cependant les résultats que nous avons trouvés sont voisins de ceux donnés par Barnier en 1818 et par Wilm en 1892 ; en effet, voici ces résultats exprimés en mg. de Cl par litre :

Dates	1818	1892	1941
Auteurs	Barnier	Wilm	Griscelli
Cl	91	90	83,5

Ainsi, et ce sera notre conclusion, si on veut caractériser l'évolution de l'eau sulfureuse de Montmirail il est difficile d'utiliser les documents recueillis. Même en ce qui concerne les deux dernières analyses, les différences de concentration des constituants principaux sont telles qu'on ne peut rien conclure sur les variations de composition chimique subies par l'eau.

Pour fixer la valeur actuelle de cette eau sulfureuse et sa stabilité, nous avons fait des mesures d'abord au griffon puis au laboratoire et comparé les résultats obtenus.

Du tableau donné précédemment, il résulte que dans les conditions où l'eau a été puisée et conservée en bouteilles, elle paraît avoir une sulfuration, un pH, une conductivité et une alcalinité

constants pendant 15 jours ; tous ces caractères physico-chimiques subissant seulement de légères variations au bout de 3 mois.

Ces résultats concordent avec ceux déjà trouvés par M. J. Petit sur l'eau sulfatée calcique sulphydrique de Camoins-les-Bains (Marseille) (1).

Utilisation des eaux sulfureuses de Montmirail

Ces eaux ont une vieille réputation d'efficacité thérapeutique et, si on en croit les documents anciens que nous possédons sur cette station, les eaux sulfureuses de Montmirail constitueraient une sorte de panacée.

Voici, en effet, d'après le rapport du médecin inspecteur des eaux minérales du Vaucluse, en 1826 (2), les maladies guéries par ces eaux et celles qu'il faut éviter d'y soigner : « Les maladies dans lesquelles les eaux de Vacqueyras se sont montrées efficaces sont les suivantes : les gastrites, les gastro-entérites chroniques, toutes les névroses et quelques hémorragies du tube digestif, les hépatites, les splénites chroniques, les fièvres intermittentes de tous types, notamment celles qui ont résisté aux autres traitements, les dartres anciennes. Ces maladies résistent rarement à l'action bien dirigée de nos eaux qu'elles se montrent simples ou compliquées entre elles. Les rhumatismes chroniques, la sciatique, l'hémicrânie sont fréquemment aussi emportés par l'usage de ces eaux soit à l'intérieur, soit en bains. J'ai vu des exemples de guérison de goutte. J'ai vu guérir des nécroses des organes de la respiration. On vient à notre source pour la chlorose.

« Les paralytiques y acquièrent de l'énergie vitale. Les ulcères anciens y sont promptement guéris. Mais en revanche, les maladies aiguës en sont exaspérées et si les affections chroniques pour lesquelles on y est venu prennent cette forme on doit se hâter d'en renvoyer les malades.

« Les inflammations du tube digestif et en général des viscères abdominaux qui s'accompagnent d'altération organique en reçoivent

(1) F. RIMATTEI et J. PETIT. — A propos de l'évolution de l'eau sulfureuse de Camoins-les-Bains. *Annales d'Hydrologie et de Climatologie*, t. XII, n° 44, juillet-décembre 1938.

(2) Rapport qui se trouve aux Archives Départementales. Palais des Papes, Avignon.

vent une fâcheuse influence. Les phlegmasies du poulmon, du cœur, les hémoptysies, les céphalites chroniques, à moins qu'elles ne soient sous la dépendance d'une gastrite ancienne ou l'effet d'une métastase dartreuse, y prennent une activité fâcheuse ».

Ossian Henry, en 1856, dans son rapport à l'Académie de Médecine sur la source sulfureuse de Montmirail, la comparant aux sources de la même catégorie, la considère comme une des meilleures.

L'Etablissement de Montmirail n'étant plus ouvert au public depuis 1914, il ne nous a pas été possible de trouver des observations récentes confirmant le rapport ci-dessus mentionné, mais les renseignements recueillis sur place permettent de penser que ces eaux ont bien les principales indications des eaux sulfureuses, c'est-à-dire qu'elles sont efficaces pour le traitement des dermatoses, pour certaines affections des voies respiratoires et rendent également de grands services dans le traitement du rhumatisme chronique.

Quant aux contre-indications, ce sont celles des eaux de composition analogue dont quelques-unes ont été mentionnées dans l'extrait du rapport du médecin inspecteur (1826).

Les eaux de Montmirail étaient employées dans un établissement autrefois prospère et bien entretenu depuis, malgré la longue période d'inactivité qui a suivi la guerre de 1914. L'eau y était administrée en boisson, bains, douches, lotions, gargarismes, inhalations, injections.

L'eau naturelle n'atteint que 15°, mais elle était réchauffée artificiellement jusqu'à la température voulue. Il faut signaler qu'il existait une salle spéciale pour le traitement de certaines maladies par pulvérisations : « des jets d'eau sulfureuse comprimée venaient se briser sur des lentilles et étaient dirigés sur la partie malade : sur la figure, dans les eczémas et les acnés rosacea ; sur les yeux dans les ophthalmies granuleuses ; dans le larynx ou le pharynx, lors de leur granulation. Elles sont également très utiles dans les caries, les affections syphilitiques des os et les plaies par les armes à feu . »

Contrairement à ce qui arrive en général pour les établissements fermés depuis de longues années, celui de Montmirail est en état de fournir une eau sulfureuse dont la minéralisation et la richesse en soufre sont restées très bonnes et cela grâce aux tra-

vaux d'amélioration de captage qui ont été faits par M. Bedoc, propriétaire actuel, sur les conseils de l'Ingénieur des Mines dont nous avons cité précédemment le rapport.

En résumé, les eaux de Montmirail constituent une ressource thérapeutique régionale non négligeable dont l'exploitation pourrait être à la fois assez facile (installation en bon état) et profitable pour les malades qui ne peuvent aller chercher au loin les eaux sulfureuses indispensables à leur traitement.

STATION DE GIGONDAS

GEOGRAPHIE

A 5 km de Vacqueyras se trouve Gigondas, curieux village adossé à une colline abrupte, possédant une enceinte fortifiée du moyen âge en partie démolie ; il est dominé par son église et son château en ruines, où on accède par des ruelles pittoresques.

HYDRO-GEOLOGIE

La région de Gigondas fait partie du système montagneux du Mont Ventoux et plus spécialement du massif des « Dentelles de Montmirail », le terrain semble appartenir à l'étage oxfordien du Jurassique. On y observe les trois espèces de roches qui le caractérisent : la marne argileuse, la marne calcaire et le calcaire compact. Parmi les couches nombreuses toutes riches en débris organiques, qui le constituent, il faut signaler une roche épigénique qui, selon M. Raspail, neveu, renferme outre du marbre, des gisements gypseux et du sulfate de magnésie.

Environ 200 mètres avant d'arriver au village, une route pénètre dans un frais vallon de plus en plus encaissé et dominé par « les aiguilles hardies de la Grande Chaîne des Dentelles ».

Dans ce site alpestre au milieu des bois de pins se trouve l'Hôtellerie des Florets à laquelle est rattaché l'Etablissement thermal.

L'eau sulfureuse des Florets sourd au fond d'un puits situé en contrebas de la route, sur la rive gauche de la Limade. L'eau est amenée par une canalisation souterraine, jusqu'à l'Etablissement qui se trouve 60 mètres plus bas sur la rive droite de la rivière.

En 1872, l'Académie de Médecine fit exécuter dans ses laboratoires, une analyse malheureusement très incomplète ; on n'a même pas dosé SH². Pour un résidu total de 0.956 g. par litre, on donne les résultats suivants :

Silice	0 g. 040
Carbonate de chaux	0 g. 021
Bicarbonate de magnésie	0 g. 004
Carbonate de potasse	0 g. 067
» soude	0 g. 695
Hydrogène sulfuré	non dosé

Cette eau a une température de 13° et un débit de 15 litres à la minute.

Résultats de nos mesures sur l'eau de Gigondas

Mesures effectuées	Au griffon	Au Laboratoire (1)	
		15 jours après	3 mois après
Conductivité			
mhos cm-cm ² × 10 ⁻³	1.029	1.029	0.99
pH	7,2	7,2	7,3
Sulfuration			
a) cm ³ I N/10 absorbés ..	2,75	2,75	2,4
b) degrés Dupasquier	3,5	3,5	3
c) mg de soufre	4,4	4,4	3,84
Alcalinité (mg CO ³ Ca)			
Totale	415	415	385
Permanente	265	265	230
Degré hydrotimétrique .			
Total	28		
Permanent	13		
Chlorures en mg ClNa	169.65		
Chaux en CaO (g.)	0.110		
Magnésie en MgO (g.)	0.024		
CO ² a) libre	0.0154		
b) des bicarbonates ..	0.022		
c) des carbonates	0.167		
Sulfates en SO ⁴ (g.)		0.0519	
Extrait sec		0.664	
SiO ² - Fe ² O ³ - Al ² O ³		0.0024	
Composition de l'air ambiant			
CO ² en cm ³	0		
O ² en cm ³	204		
Gaz totaux dissous en cm ³		36	

REMARQUE : Tous nos résultats sont rapportés à un litre d'eau sulfureuse.

(1) Analyses effectuées sur l'eau conservée dans des bouteilles de bière bien bouchées et sans air.

Interprétation des résultats et évolution de l'eau

Sans vouloir établir une comparaison précise entre la première analyse faite en 1872 sur les eaux de Gigondas et les résultats que nous avons obtenus, on peut remarquer que la minéralisation de l'eau semble avoir diminué depuis. Cependant, la teneur en chaux que nous avons trouvée paraît concorder avec celle déterminée par les premiers expérimentateurs.

En considérant le tableau de nos résultats, on constate que l'eau puisée dans des conditions déterminées au griffon, transportée au laboratoire n'a subi aucun changement au bout de deux semaines. De légères modifications se produisent après trois mois de séjour en bouteilles. En effet, la conductivité de l'eau a été trouvée identique au griffon et au laboratoire 15 jours après, mais elle a diminué de 3 % environ au bout de trois mois d'embouteillage. Le pH peut être considéré comme constant bien qu'il soit passé de 7,2 à 7,3 pendant la même période. Enfin, la teneur en soufre, et c'est là l'élément le plus fragile, n'a pas varié dans les deux premières semaines et est passé de 4,4 mg. à 3,84 après 3 mois. On a observé pour la mesure de l'alcalinité des résultats analogues.

En conclusion, on peut dire que l'eau de Gigondas, si elle devait être employée en ingestion, pourrait être transportée dans les conditions que nous avons indiquées, en conservant ses principales propriétés physico-chimiques au moins pendant 3 mois. Il serait intéressant de vérifier si pendant la même période elle conserve aussi ses propriétés thérapeutiques.

Indications et contre-indications des eaux de Gigondas

En ce qui concerne les techniques de cure aussi bien que les résultats obtenus, nous n'avons pu nous procurer sur place aucun renseignement précis. Le petit établissement thermal qui comprend simplement cinq cabines de bains, reçoit bien quelques baigneurs venant des villages environnants, mais les traitements ne sont en général ni prescrits, ni dirigés par des médecins. Cependant, l'existence de cette petite clientèle de baigneurs, rhumatisants et surtout porteurs de dermatoses diverses, qui se trouvent satisfaits de leur traitement sulfureux à Gigondas, semble montrer que ces eaux ont bien les indications principales et les

Etude spectrographique du résidu d'évaporation à 120° de l'eau sulfureuse de Gigondas (Vaucluse)

— 29 —



De haut en bas : Spectre d'émission du fer
Spectre d'émission de l'extract de l'eau
Spectre d'émission du cuivre

propriétés thérapeutiques des eaux sulfatées calciques sulfhydriquées. Nous faisons remarquer qu'elles se distinguent dans cette classe d'eaux minérales par leur légèreté, l'extrait sec n'étant que de 0 g. 664, alors que les autres eaux ont un résidu souvent supérieur à 1 g.

STATION DE MONTBRUN

GEOGRAPHIE

Situé à l'extrémité Sud du département de la Drôme, Montbrun limite les départements du Vaucluse et de la Drôme, des Hautes et Basses-Alpes. Il se trouve, comme Montmirail, aux pieds des derniers contreforts du Mont Ventoux, dans une vallée située au centre d'un triangle dont Nyons, Carpentras et Sisteron formeraient les sommets. « A l'Est, les Monts Hubac s'opposent à la violence de la tramontane ; le Mont de Gênes, au Nord, présente au mistral une barrière infranchissable, tandis que le Mont Ventoux, ce dernier géant de la chaîne des Alpes, se dresse à 2.000 mètres, au Midi, et intercepte le souffle brûlant du sirocco ».

C'est un petit village de 900 habitants formé de maisons rous-ses soutenues par de hauts contreforts bâtis sur le roc ou par de puissantes arcades dominées par les tours fendues et déchiquetées du château. Au pied du bourg s'étend une petite plaine verdoyante où se trouvent le Montbrun moderne et l'Etablissement Thermal.

GEOLOGIE

La région géologique de Montbrun est constituée par une faille de fracture étroite et profonde et dirigée à peu près régulièrement de l'Est à l'Ouest avec une inclination de quelques degrés vers le Nord et l'Ouest. La constitution géologique est intéressante quoique peu variée. Le plateau septentrional formé par du terrain jurassique est, d'après Scipion Gras, constitué, dans sa partie supérieure, par un calcaire compact, gris foncé, traversé par de petits filons de chaux carbonatée spathique, affectant les caractères des calcaires oxfordiens des Alpes. Les autres assises appartiennent aux divers étages de la série crétacée. On doit considérer la vallée de Toulourenc comme le résultat d'une faille, ce qui explique la présence, au fond de cette vallée, de matières filoniennes telles que le gypse, et l'existence de sources chargées en principes minéraux, empruntés aux roches traversées et aux émanation intérieures.

HYDROLOGIE

L'Etablissement Thermal de Montbrun fut créé en 1864 par le marquis Suarez d'Aulan, dans le but de mettre les vertus curatives de ses eaux au service des habitants de la Drôme.

Cet Etablissement, qui comprenait 50 cabines de bains, 6 cabines de douches, 6 pour pulvérisation, 2 salles d'inhalations, de nombreuses chambres, un casino et un restaurant, est situé au milieu d'un immense parc.

Malheureusement, cet Etablissement, fermé depuis 1914, est en très mauvais état. Le propriétaire actuel, le comte de Germiny, a commencé des travaux de restauration qui ont été arrêtés par la guerre en 1939, et ne peuvent être repris faute de matériel.

Les eaux de Montbrun étaient connues des Romains. Strabon, le célèbre géographe grec, en parle dans ses écrits et, à l'appui de ses dires, de nombreux vestiges (amphores, monnaies, statues) ont été retrouvés dans la région.

L'Etablissement était alimenté par deux sources. Celle dénommée « Les Roches », sort d'un rocher à 500 mètres environ en avant et au Sud de l'Etablissement. Le griffon se trouve à l'intérieur d'une cabane dont les murs sont recouverts d'une couche de boue où on peut voir de nombreux cristaux qui semblent être de la magnésie.

L'eau s'écoule par un tuyau de caoutchouc et s'infiltre dans le sol. Une partie de cette eau sort quelques mètres plus bas et s'accumule dans un bassin, où elle prend une teinte bleutée ; on voit dans ce bassin de grandes quantités de sulfuraires en filaments blancs et soyeux.

L'autre source, dite « Les Plâtrières » est, elle aussi, située à 500 mètres de l'Etablissement, mais derrière et à l'Est. Elle jaillit au fond d'une galerie de 3 mètres de long sur 1 mètre de large, située au pied de la montagne, on y accède par un escalier de pierre. L'eau y est plus abondante qu'aux « Roches », mais l'odeur sulfureuse est moins forte. Toutes les canalisations ayant éclaté, l'eau sulfureuse se mélange à celle d'une source douce qui sort sous l'escalier, à l'autre extrémité de la galerie.

L'eau sulfureuse de Montbrun est incolore, froide, transparente et se trouble peu à peu au contact de l'air.

Les deux sources ont une température constante de 11°5 et un débit total de 240.000 litres par jour.

La première analyse de ces eaux a été faite en 1857, par Ossian Henry, qui exprimait ainsi le résultat global de ses mesures : « Les « deux sources ont la plus grande analogie de composition. Elles « ont pour éléments minéralisateurs le sulfure de calcium associé

« à des sulfates alcalins et terreux, à des carbonates de chaux et
 « de magnésie (surtout pour la source Plâtrières). Leur nature les
 « fait classer au nombre des eaux sulfureuses calcaires froides,
 « à côté de celles bien connues d'Enghien, de Pierrefonds, d'Euzet,
 « de Schinznach, etc. . . , et leur richesse sulfureuse, surtout pour
 « celles des Roches, peut la faire comparer à celle de Pierrefonds.

« D'après les résultats que nous avons obtenus dans notre tra-
 « vail exécuté tant aux sources que dans le laboratoire de l'Aca-
 « démie sur les échantillons rapportés par nous-même des sources,
 « on peut établir ainsi qu'il suit la composition chimique de l'eau
 « des deux sources de Montbrun » :

T° : 12° 5 à 13° au 15 Septembre 1857	SOURCES	
	Les Roches	Les Plâtrières
Degré sulfhydrométrique pour ½ litre . . .	7° 8	4° 6
Sulfure de calcium	0.030	0.0180
» de magnésium		
Sulfates calculés anhydres de chaux	1,500	1,400
» » » de soude	0,37	0,200
» » » de magnésie		
Bicarbonate de chaux	0,30	0,360
» de magnésie		
Chlorure de sodium		
» de magnésium	0,038	0,0355
» de calcium		
Sel ammoniacal		
Traces de potasse	indiqués	indiqués
Alumine		
Phosphate terreux	0,06	0,07
Oxyde de fer		
Matière organique bitumeuse	2,10	2,303

Une nouvelle analyse fut faite en 1862 à l'Ecole des Mines, par Delvaux, qui donna les résultats suivants (1) :

T° : 12° 5 à 13° au 15 Septembre 1857	SOURCES	
	Les Roches	Les Platrières
Acide carbonique libre et bicarbonates	0,086	0,072
» » des carbonates	0,056	0,070
Acide chlorhydrique	0,020	0,027
» sulfurique	1,374	1,290
Silice, alumine, iode et oxyde de fer	traces	traces
Chaux	0,920	0,860
Magnésie	0,079	0,081
Potasse	0,011	0,010
Soude	0,141	0,050
Hydrogène sulfuré	0,036	0,0215
Sulfure de Ca	0,064	0,0405
	2,787	2,5220

En 1892, Wilm entreprit de nouvelles recherches sur les eaux de Montbrun et obtint les chiffres suivants :

	Les Roches	Les Platrières
Acide carbonique des bicarbonates	0.1281	0.1654
» » libre	0,0246	0.0376
Carbonate de Ca	0.1365	0.1800
» de Mg	0.0076	0.0067
Sulfure de Ca	0.0194	0.0090
Hyposulfite de Ca	traces	traces
Silice	0.0532	0.0340
Sulfate de Ca	1.7758	1.7748
» de Mg	0.4284	0.1950
» de Na	0.0646	0.0406
» K	0.0061	0.0044
» Li	0.0015	traces
Chlorure de Na	0.0293	0.0208
Ammonium - Fer	traces	traces
Brome - Iode	traces	traces
Matières organiques et pertes	0.1176	0.1020
Minéralisation totale	2.6400	2.3668
Bicarbonate de Ca	0.1966	0.2592
» de Mg	0.0105	0.0097
Débit par 24 heures en litres	55.584	179.512

(1) Résultats donnés par le docteur J. VIDAL dans son ouvrage: *Etude de Montbrun et de ses eaux minérales*, Paris 1880.

Etude spectrographique du résidu d'évaporation à 120° de l'eau sulfureuse des Sources des Roches
et des Platrières de Montbrun (Drôme)



De haut en bas : Spectre d'émission du fer ;
Spectre d'émission de l'extrait de l'eau « des Roches »
Spectre d'émission de l'extrait de l'eau « des Platrières »
Spectre d'émission du cuivre

Résultats de nos mesures sur les eaux de Montbrun

1° — « LES ROCHES ».

Mesures effectuées	Au griffon	Au laboratoire (1)	
		15 jours après	3 mois après
Conductivité			
mhos cm-cm ² × 10 -3	2.281	2.281	2.27
pH	7.2	7.2	7.2
Sulfuration			
a) cm ³ 1 N/10 absorbés ..	3.5	3.5	3.2
b) degrés Dupasquier	4.45	4.45	4.06
c) mg de soufre	5.6	5.6	5.12
Alcalinité (mg. CO ³ Ca)			
Totale	175	175	120
Permanente	45	45	40
Degré hydrotimétrique			
Total	176		
Permanent	144		
Chlorures			
en Mg. ClNa	28.66		
Chaux en CaO (g.)	0.823		
Magnésie en MgO (g.)	0.124		
CO ² a) libre	néant		
b) des bicarbonates ..	0.154		
c) des carbonates	0.022		
Sulfates en SO ⁴ (g.)			
Extrait sec		1.582	
SiO ₂ - Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃		2,76	
Composition de l'air ambiant		0.1776	
CO ² en cm ³	0		
O ² en cm ³	202		
Gaz totaux dissous en cm ³		25	

REMARQUE. — Tous nos résultats sont rapportés à un litre d'eau sulfureuse.

(1) Analyses effectuées sur l'eau conservée dans des bouteilles de bière bien bouchées et sans air.

2° — « LES PLATRIÈRES ».

Mesures effectuées	Au griffon	Au laboratoire (1)	
		15 jours après	3 mois après
Conductivité			
mhos cm-cm ² × 10 ⁻³ ..	1.98	1.98	
pH	7.1	7.1	7.1
Sulfuration			
a) cm ³ 1 N/10 absorbés ..	1.2	1.2	1
b) degrés Dupasquier	1.52	1.52	1.27
c) mg. de soufre	1.92	1.92	1.6
Alcalinité (mg. CO ³ Ca)			
Totale	210	210	150
Permanente	45	45	40
Degré hydrotimétrique			
Total	152°		
Permanent	136°		
Chlorures en mg ClNa	22.8		
Chaux en CaO (g.)	0.728		
Magnésie en MgO (g.)	0.064		
CO ² a) libre	néant		
b) des bicarbonates ...	0.184		
c) des carbonates	0.0022		
Sulfates en SO ⁴			
Extrait sec		1.2863	
SiO ² - Fe ² O ³ - Al ² O ³		2.22	
Composition de l'air ambiant		0.3832	
CO ²	0		
O	192		
Gaz totaux dissous	45		

REMARQUE. — Tous nos résultats sont rapportés à un litre d'eau sulfureuse.

(1) Analyses effectuées sur l'eau conservée dans des bouteilles de bière bien bouchées et sans air.

Interprétation des résultats et évolution de l'eau

Nous avons pu réunir trois analyses anciennes dont nous avons rapproché les résultats de ceux de nos expériences, dans la mesure où cela était possible, ainsi que nous l'avons signalé à propos des analyses relatives à l'eau de Montmirail. En ce qui concerne les principaux éléments des deux sources, voici les chiffres trouvés :

Auteurs Dates	Ossian Henry 1857		Delvaux 1862		Willm 1892		Griscelli 1941	
	Roch.	Platr.	Roch.	Platr.	Roch.	Platr.	Roch.	Platr.
S en mg.	19.6	11.57	33.88	20.23	8.62	4	5.6	1.92
SO ⁴ en g.	1.3545	1.148	1.347	1.264	1.65	1.434	1.582	1.2863
Cl en mg.	25.2	23.5	19.4	26.2	17.8	12.6	17.4	13.8

Pour les deux sources, on constate dans la teneur en soufre élément par litre, des variations très importantes dans le temps et une diminution tellement accentuée depuis un demi-siècle, qu'on serait tenté de l'attribuer, surtout en ce qui concerne la source des Plâtrières, à des changements souterrains intervenus au cours des 50 dernières années. Ceci paraît être confirmé par les variations correspondantes relatives aux ions SO⁴ en présence d'un taux presque inchangé de chlorures. Aussi, comme pour l'eau de Montmirail, nous avons étudié la stabilité de l'eau sulfureuse en comparant les mesures faites au griffon et celles effectuées au laboratoire.

Le tableau des résultats que nous avons obtenus montre que les propriétés physico-chimiques de cette eau sulfatée calcique sulhydriquée, sont inchangées au bout de 15 jours et ne subissent que de faibles variations après trois mois de conservation.

Action des eaux de Montbrun

La station de Montbrun, comme celle de Montmirail, n'étant plus fréquentée depuis 1914, nous n'avons pu trouver sur place des renseignements récents sur leur action, mais nous avons déjà signalé que ces stations ont été autrefois très prospères et en fouillant dans les archives des propriétaires actuels de l'Etablissement, nous avons trouvé une documentation ancienne que nous croyons devoir résumer ci-dessous.

Nous signalerons d'abord la thèse de H. Lazare, soutenue à Paris en 1876, où il étudie l'action des eaux de Montbrun sur les différents appareils de l'organisme. C'est sur l'appareil digestif que se manifeste d'abord l'action de ces eaux. Chez quelques malades elles ont un effet purgatif, en général la constipation fait suite à la diarrhée.

Ces eaux ont aussi une action excitante sur l'appareil circulatoire et sur le système nerveux, on note une augmentation de la fréquence du pouls et une sensation de chaleur.

Sur l'appareil respiratoire on remarque un effet congestif net, qui n'est pas le même chez tous les sujets : de l'oppression chez certains et chez d'autres, au contraire, une amélioration de la respiration.

Les eaux de Montbrun ne sont pas moins actives dans les affections de la peau dont elles sont un puissant modificateur. C'est d'ailleurs dans les affections herpétiques et dermatoïdes que ces eaux ont connu leur première renommée.

Les résultats obtenus dans le traitement du rhumatisme et des bronchites d'origine non tuberculeuse ne sont pas moins remarquables comme le montrent les observations suivantes :

AFFECTIONS CUTANÉES.

OBSERVATION I. — Prise par le docteur Favart, médecin-inspecteur.

Eczéma

Le sieur X... frère de Saint-Jean de Dieu à Marseille, âgé de 45 ans environ, d'un tempérament sec et nerveux, grand de stature mais maigreur prononcée et santé délicate, était arrivé à Montbrun atteint depuis longtemps d'eczéma qui siégeait aux jambes, à l'intérieur des cuisses et même un peu sur toutes les parties du corps ; un prurit intolérable pendant la nuit le tourmentait. Il avait été traité par moi-même à la maison hospitalière avec des bains sulfureux qui le soulageaient momentanément, mais l'eczéma reparaissait bien vite avec une désespérante ténacité. Arrivé le 14 juin 1875, ce frère fut, dès le lendemain de son arrivée, soumis aux bains et plus tard aux douches thermales ; quelques verres d'eau minérale lui furent prescrits, et peu de jours après il voyait disparaître toutes les traces d'eczéma, avec cette démangeaison qui lui rendait les nuits pénibles et sans sommeil ; mis en garde par la facilité avec laquelle l'affection revenait, je le gardai à Montbrun et lui fis continuer le traitement thermal pendant plus d'un mois ; aussi s'en retourna-t-il à Marseille tout à fait débarrassé de sa triste affection, et sa guérison a persisté, sa santé s'est améliorée, sa constitution s'est fortifiée et il est parti pour Lille, à la maison de Lanclai, où ses supérieurs l'appelaient, plein de force et de vigueur, nous laissant la conviction d'une guérison complète et durable.

OBSERVATION II. — Prise par le docteur Bernard, médecin-inspecteur.

Herpès

M^{me} P..., jeune personne mariée depuis peu, 25 ans, tempérament lymphatique, présente sur la joue droite, le front et une partie du cou des vésicules disposées en anneaux au centre desquelles la peau est saine. M^{me} P... ne souffre pas, toutes les fonctions s'exécutent bien. Son affection herpétique qui dure depuis quelque temps l'inquiète beaucoup.

Prescription : Régime tonique, six verres d'eau dans la journée, bains tièdes matin et soir, lotions fréquentes d'eau minérale ; application la nuit d'une solution de boue minérale sur les parties affectées. Ce traitement ponctuellement suivi, produit un effet surprenant et au douzième jour, la malade quitte l'établissement parfaitement guérie. Six mois après, la guérison ne s'était pas démentie.

OBSERVATION III. — Prise par le docteur Bernard, médecin-inspecteur.

Impétigo

M. Joseph, de Montfrox (Drôme), 42 ans, tempérament sanguin, arrive à Montbrun dans les premiers jours de juillet 1859. Sa mère a présenté une affection herpétique.

Le malade porte à la partie latérale du cou et s'étendant jusqu'à la joue, des croûtes grisâtres bombées et fendillées, d'où s'écoule un liquide purulent. Sur les côtes et au pourtour des croûtes on aperçoit des pustules rouges à la base. L'invasion date de quinze mois et plusieurs traitements ont été employés.

Prescription : 12 verres d'eau des Roches par jour. Bains de deux heures le matin ; douches le soir ; lavage fréquent des parties affectées avec l'eau minérale de la chaudière. Le quatrième jour, poussée violente sous forme d'urticaire. Des selles liquides qui surviennent nous font diminuer la quantité d'eau qui est portée à quatre verres.

Traitement externe *ut supra*.

Le dixième jour, toutes les croûtes sont tombées et la peau ne conserve plus qu'une légère coloration. Le malade quitte l'établissement.

AFFECTIONS RHUMATISMALES.

OBSERVATION I. — Prise par le docteur Coudray.

Rhumatisme articulaire

M..., de Mazan (Vaucluse), ancien militaire, âgé de 36 ans, était affecté depuis cinq ans de douleurs articulaires gagnées en couchant au bivouac. Rentré chez lui, ce fut en vain qu'il mit en usage les divers moyens préconisés contre le rhumatisme. Son médecin, fatigué de traiter une maladie si longtemps rebelle, lui conseilla les eaux de Montbrun. M... s'y rendit, la première saison lui procura un soulagement marqué ; la deuxième le guérit presque en entier et ses douleurs furent totalement dissipées à la troisième visite à Montbrun qu'il fit comme par reconnaissance.

OBSERVATION II. — Prise par le docteur Coudray.

Sciatique rhumatismale de la cuisse droite

Jeanne B..., de Montbrun, âgée de 50 ans, attaquée depuis six ans d'une douleur sciatique nerveuse à la cuisse droite, qui lui faisait souffrir un martyre

continuel et l'empêchait de se servir de l'extrémité, se décida à prendre les eaux pour lesquelles elle avait la plus grande répugnance à cause de leur odeur et de leur saveur désagréables.

Après avoir subi sans soulagement deux applications de moxa (1), elle fut complètement guérie par l'usage surabondant de l'eau en boisson et l'application journalière des boues sur la partie malade qu'elle continua pendant deux mois.

AFFECTIONS DES VOIES RESPIRATOIRES.

OBSERVATION I. — Prise par le docteur Bernard, médecin-inspecteur.

Catarrhe bronchique chronique

M. Bl..., de Cavaillon, 53 ans, tempérament lymphaticobilieux, nous est adressé par notre collègue et ami le docteur Rocamus, d'Apt. Depuis cinq ans, et consécutivement à un rhume négligé, ce malade est atteint d'une toux opiniâtre avec crachats abondants et muqueux. Insomnie, amaigrissement, dyspnée.

Prescription : dix demi-verres d'eau des roches coupée de sirop de gomme. Tous les deux jours un bain tiède. Le soir un quart d'heure dans le cabinet d'étuves. Sous l'influence de ce traitement, la toux augmente d'intensité et l'expectoration devient plus abondante. Le malade, découragé, veut quitter l'Etablissement, et ce n'est qu'avec défiance qu'il accepte l'espoir de l'amélioration que nous lui promettons. Vers le quinzième jour, la toux persiste, mais l'essoufflement a disparu et le malade mange mieux. Le vingtième jour, la toux ne survient plus qu'au lever et l'expectoration est nulle. Le vingt-cinquième jour, M. Bl... quitte l'Etablissement dans un état satisfaisant. Pendant l'hiver de 1861 la bronchite a reparu, mais elle a été peu intense et une deuxième saison a complété une guérison qui est ainsi définitivement établie.

En 1880, le Docteur Vidal a consacré un opuscule aux propriétés physiologiques et thérapeutiques des eaux de Montbrun-les-Bains, en précisant certaines techniques de cure et en vantant leurs effets dans les maladies de peau, le rhumatisme et les affections des voies respiratoires supérieures, mais en paraissant négliger complètement les contre-indications de ces eaux sulfureuses.

Par contre, dans le travail du Docteur Martial Pascal, ancien interne de l'hôpital d'Avignon, sur l'étude clinique des eaux de Montbrun, nous trouvons une série d'observations intéressantes, les unes personnelles, d'autres dues à des médecins de la station. De ces documents, nous en citerons seulement quelques-uns se rapportant aux trois grandes indications des eaux sulfureuses : dermatose, rhumatisme, affections des voies respiratoires supérieures.

(1) Mot d'origine chinoise désignant un produit inflammable servant à faire des cautérisations.

AFFECTIONS CUTANÉES.

OBSERVATION I. — Docteur Martial Pascal.

Eczéma de la face

G... M., 47 ans, Avignon, sans profession. Antécédents personnels et héréditaires nuls.

Il y a neuf ans, sans phénomènes généraux appréciables, apparition au front, à la joue gauche et au menton de petites vésicules, contenant un liquide séreux qu'elles laissaient bientôt échapper, et qui se connectait en lamelles sur la partie malade. Le prurit était continu.

Les divers traitements médicaux habituels furent successivement employés : cataplasmes amidonnés froids, enveloppement dans le caoutchouc, pommades à l'oxyde de zinc, arsenic et huile de foie de morue à l'intérieur, mais aucun n'amena une amélioration sensible, et les seuls bénéfices réels furent fournis par ses divers séjours à Montbrun. A son arrivée, le 21 août, le malade présente sur le front, au menton et derrière l'oreille des plaques rouges avec çà et là disséminées, quelques vésicules ombiliquées, contenant du liquide séreux. Par endroits des lamelles jaunâtres s'expoliant au moindre grattage. Arthritique. Constipation habituelle.

Rien au cœur, aux poumons.

Traitement : bains de 30 minutes chaque jour à 26°. Eau des Roches, 150 gr. le matin, 50 gr. le soir.

A son départ, le 7 septembre, les vésicules, les lamelles épidermiques ont disparu, la teinte rouge est moins accentuée, la peau plus souple et le malade nous assure que cette amélioration, déjà constatée lors de ses séjours précédents à Montbrun, persiste 6 à 7 mois.

AFFECTIONS RHUMATISMALES.

OBSERVATION I. — Cristofini, médecin de l'Etablissement.

Rhumatisme chronique. Névralgie sciatique

M. Q..., de Paris, 43 ans. L'affection a débuté il y a environ 15 ans et a envahi peu à peu toutes les grandes articulations : épaules, hanches, genoux avec localisation spéciale sur le genou gauche, qui fut atteint d'arthrite aiguë avec énorme tuméfaction et production de fongosités.

A cette époque, après avoir épuisé les ressources de la thérapeutique ordinaire, on conseille à notre malade un traitement thermal à Amélie-les-Bains, qui n'amène aucun résultat, puis à Balaruc avec quelques succès, et enfin à Barèges, dont les eaux, loin de produire une amélioration, déterminent une nouvelle poussée inflammatoire du côté de l'articulation de genou gauche. Toutefois, à la suite de l'immobilisation du membre, on obtient l'ankylose et actuellement il n'y a plus trace d'inflammation. En faisant mouvoir les membres, on perçoit des craquements caractéristiques, spécialement aux épaules. En même temps, le malade se plaint d'une névralgie sciatique à droite. Les points douloureux sont très nets.

Rien au cœur. L'état général est très mauvais.

M. Q... est très affaibli par sa longue maladie et la marche lui est presque impossible; tel est l'état du malade lorsqu'il se présente à notre consultation, le 20 juillet.

Prescription : Alternier douches à 34° de 3 minutes sur les articulations malades et les reins, avec bains généraux à 34° de 30 minutes. En raison d'une dyspepsie très invétérée, nous ne prescrivons pas l'eau en boisson. Le traitement fut bien supporté et suivi sans interruption jusqu'au 16 août, jour où le malade quitte la station, fort amélioré. Les articulations sont souples et ne présentent plus de craquements.

La névralgie sciatique est également amoindrie. La marche est devenue facile dès les premiers jours du traitement et le malade, qui pouvait à peine faire quelques pas, a fait de nombreuses promenades dans les environs sans être fatigué.

L'état général est excellent.

OBSERVATION II. — Du docteur Bernard, médecin-inspecteur.

Sciatique rhumatismale double

T. T..., de Villes (Vaucluse), 22 ans, bilieux, arrive à l'Etablissement le 17 août 1861. Ce malade marche péniblement avec des béquilles. Vers la fin de juillet, après avoir passé une demi-heure assis sur la terre humide de son jardin, il fut pris d'un engourdissement général dans les jambes. Il se met au lit et après une mauvaise nuit, des douleurs atroces irradiant soudain les jambes à l'extrémité des orteils. Divers traitements furent mis en usage, la douleur fut moins intense, mais le malade ne peut marcher qu'avec l'aide de béquilles. A son arrivée à l'établissement, nous constatons une sciatique rhumatismale double, avec atrophie sensible des membres pelviens.

Prescription : Douches de 20 minutes à 33° sur le rachis et le trajet du nerf sciatique matin et soir.

Bain à 35° après la douche.

11 Septembre. — T..., entouré de sa famille, qui pleure de joie, reprend à pied la route de Villes. Il est revenu, dans le courant de la saison, remercier les eaux de Montbrun.

AFFECTIONS DES VOIES RESPIRATOIRES.

OBSERVATION I. — Docteur Cristofini,

Laryngite glanduleuse chez un arthritique

M. L. Q..., de Paris, 32 ans.

Antécédents héréditaires : Père rhumatisant.

Antécédents personnels : Attaque de rhumatisme articulaire aigu à 18 ans, qui a tenu le malade alité pendant trois semaines. Depuis, a toujours ressenti des douleurs vagues dans les articulations.

La maladie actuelle a débuté il y a quatre ans ; à cette époque, le médecin Corescille porte le diagnostic de laryngite glanduleuse et conseille un traitement à Montbrun, qui fut suivi et amena la disparition des symptômes morbides. Mais, en raison de la profession de notre malade, qui l'oblige à fatiguer son larynx, l'affection reparut il y a quelques mois, et M. L. Q... se décide à faire une nouvelle saison à Montbrun. Nous le voyons le 29 juin. Les signes fonctionnels sont peu marqués. Il y a un peu de toux et la phonation est difficile ; la voix est rauque par instants. Les signes physiques, au contraire, sont caractéristiques. La muqueuse du pharynx est le siège d'une vascularisation anormale. Les glandules y font des saillies notables ; en quelques points il y a de petites excavations superficielles.

Prescription : 1° Eau des Roches en boisson, 50 gr. matin et soir ;

2° Gargarisme avec eau des Roches, 3 fois par jour ;

3° Douches pulvérisées, locodolenti, tous les 10 jours, 15 minutes ;

4° Bains généraux à 34°, de 20 minutes tous les deux jours.

Sous l'influence de ce traitement, qui est parfaitement toléré, les accidents s'amendent chaque jour, et lorsque M. L. Q... quitte la station, le 14 juillet, il est complètement guéri.

CONCLUSION :

L'étude des résultats thérapeutiques des eaux de Montbrun fournis par les différents auteurs, nous amène à dire que ces eaux ont une valeur indéniable en ce qui concerne le traitement des dermatoses, du rhumatisme et de certaines affections des voies respiratoires supérieures, ce qui est d'ailleurs le cas de beaucoup d'eaux sulfatées calciques sulphydriquées ; mais ici la présence de certains éléments tels que l'iode et le brome à l'état de traces, peut fournir des effets catalytiques intéressants (action homéopatique).

Il serait donc souhaitable, au point de vue régional tout au moins, que ces eaux soient tirées de l'oubli et que les médecins de la région cherchent à utiliser ces ressources hydrominérales locales. Pour cela, il faudrait restaurer l'Etablissement des bains, vérifier le captage des sources et faire une étude systématique des propriétés physico-chimiques de l'eau au cours des différentes saisons, afin de définir, autant que faire se peut, ce médicament complexe que constitue l'eau de Montbrun. En y envoyant ensuite les malades qui ne peuvent, surtout à l'époque actuelle, se diriger vers les grandes stations d'eau sulfureuse, il serait facile de retrouver les techniques de cure les meilleures avec les succès que tous les médecins de la station ont signalés au temps où Montbrun était florissant.

RESUME ET CONCLUSIONS DE L'ETUDE PARTICULIERE DES STATIONS

Au cours de notre voyage d'étude nous avons visité trois stations oubliées du Sud-Est : Montmirail, Gigondas et Montbrun.

Nos investigations ont porté d'abord et surtout sur l'emplacement des sources et sur les propriétés physico-chimiques des eaux qu'elles fournissent, ainsi que sur l'évolution de ces eaux conservées en bouteilles.

Nous avons aussi essayé d'étudier rétrospectivement, c'est-à-dire sur des observations anciennes, les propriétés thérapeutiques de ces eaux.

Dans le passé, Montmirail et Montbrun étaient les deux stations les plus importantes. L'Etablissement de Montmirail, grâce à des travaux fréquents, a été conservé en bon état et pourrait être remis en marche assez facilement tant au point de vue du traitement hydrominéral que de l'installation des malades à l'hôtel des bains.

Gigondas, qui est tout près, ne possède qu'un petit Etablissement où quelques baigneurs des environs viennent pendant la saison.

Montbrun possédait un Etablissement très important (58 cabines), mais les bâtiments sont aujourd'hui dans un état de vétusté très avancé et il faudrait de sérieuses réparations pour une exploitation rationnelle de cette station qui a eu jadis une brillante réputation.

En ce qui concerne les propriétés physico-chimiques, comme le montrent nos analyses, elles sont très voisines pour ces trois stations, bien que les terrains d'où elles proviennent ne soient pas absolument les mêmes.

On peut en dire autant de l'évolution de ces eaux : mises en bouteilles dans des conditions spéciales, elles conservent leurs propriétés pendant trois mois au moins après transport.

Au point de vue thérapeutique, c'est sur la station de Montbrun seulement que nous avons pu recueillir de nombreux documents. Les observations que nous avons citées, et qui ne constituent qu'une faible partie des résultats acquis par les médecins de cette station, démontrent l'effet remarquable de ces eaux dans les dermatoses, le rhumatisme et les affections des voies respiratoires supérieures.

En résumé, ces trois stations mériteraient qu'on cherchât à les utiliser dans une région où le climat peut être un adjuvant précieux des cures hydrominérales et où ces cures pourraient être pratiquées pendant toute l'année. Il faut espérer que, si dans un avenir prochain la médecine sociale emploie la thérapeutique hydrologique pour combattre certains fléaux comme le rhumatisme, ce vœu se trouvera réalisé et contribuera lui aussi à la prospérité des pays où se trouvent ces richesses hydrominérales.

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE DES GAZ

GENERALITES

Les eaux minérales sont des mélanges complexes dont l'eau pure est le constituant principal. Parmi ces eaux, un grand nombre ne renferme que quelques grammes de matières dissoutes par litre et constituent des solutions aqueuses diluées, solutions dont la physico-chimie a fait dans ces dernières années une étude approfondie, et découvert d'importantes propriétés. D'autre part, l'efficacité thérapeutique des eaux minérales est loin d'être proportionnelle à leur concentration : des eaux ne renfermant que quelques centigrammes de sels par litre (eaux oligométalliques) ont de grandes propriétés curatives (Bagnoles de l'Orne : 0 g. 075 par litre) ; parmi les substances existant dans ces eaux à faible concentration, il faut citer les gaz dissous (petite masse pour un volume qui peut varier de quelques cm^3 à 1 litre et au-dessus).

L'influence des gaz sur les propriétés physico-chimiques n'a pas été systématiquement étudiée pour toutes les eaux. C'est pourquoi nous nous sommes proposé, à l'occasion du montage de quelques appareils classiques d'analyse des gaz, et pour le cas particulier des eaux sulfatées calciques sulfhydriquées, de faire quelques expériences sur les gaz dissous et de suivre leur évolution au contact de l'air.

Les gaz dissous dans les eaux minérales proviennent presque toujours des profondeurs du sol, c'est-à-dire des terrains traversés par les eaux étudiées. C'est ainsi que les eaux renfermant des gaz rares (hélium, émanation, etc...), les doivent aux roches profondes renfermant des éléments radioactifs. Les quantités de gaz renfermées dans une eau minérale peuvent servir à expliquer l'état d'équilibre ou l'évolution de certains constituants de ces eaux : ainsi la teneur en bicarbonate ferreux dissous dans une eau ferrugineuse est sous la dépendance de l'anhydride carbonique libre

contenu dans ces eaux. De même les eaux qui font l'objet de cette étude, sulfatées calciques sulphydriquées, renferment de l'hydrogène sulfuré qu'on attribue à l'action de l'anhydrique carbonique dissous sur le sulfure de calcium provenant de la décomposition de l'élément fondamental : le sulfate de calcium. Il y a donc souvent, au point de vue physico-chimique, des relations entre les constituants solides et les éléments gazeux tenus en dissolution.

On voit par ces quelques faits le grand intérêt de l'analyse des gaz dissous pour déceler le mode de formation ou l'origine des eaux minérales (hydrogéologie) et pour caractériser l'évolution de ces eaux quand elles arrivent à la surface ou quand elles sont embouteillées.

Quel que soit le but poursuivi il y a intérêt à analyser en même temps que les gaz extraits de l'eau minérale les gaz constituant l'atmosphère qui entoure le griffon.

Les principaux gaz qui nous ont intéressée dans cette étude sont l'hydrogène sulfuré, l'anhydride carbonique et l'oxygène. Nous avons utilisé deux sortes de méthodes pour étudier les gaz dans les eaux naturelles : des méthodes gazométriques et des méthodes chimiques.

Les méthodes gazométriques (extraction des gaz dissous dans l'eau analysée et mesures globales puis analyse par absorption fractionnée) sont des méthodes assez rapides, générales mais pas toujours très précises.

Les méthodes chimiques sont souvent assez longues et d'une portée moins générale, mais elles sont plus précises que les méthodes gazométriques et peuvent être utilisées pour contrôler ces dernières.

METHODES GAZOMETRIQUES

Propriétés des gaz

Nous rappellerons d'abord les propriétés générales des gaz, les principes de la méthode par absorption et nous décrirons enfin les appareils utilisés, appareil pour l'extraction des gaz de l'eau analysée ; burette de Bunte et appareil Hermann Moritz qui sont des dispositifs permettant d'appliquer commodément la méthode des absorbants.

Les gaz sont des corps expansibles et compressibles (n'ayant ni forme ni volume propres) et dans les opérations gazométriques on admet qu'ils suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac contenues dans la formule suivante (formule des gaz parfaits). Pour une molécule gramme de gaz on a :

$$P V = R T$$

P = pression exprimée en baryes (dynes par cm^2) ;

V = volume en cm^3 ;

R = constante des gaz parfaits : 8,3156 (C. G. S.) ;

T = température absolue du gaz : $t + 273$.

Les gaz sont solubles dans l'eau et dans divers solvants. Les gaz moyennement solubles (un litre de gaz dans un litre de solvant) suivent la *loi de Henry* : « A température constante le volume de gaz dissous est proportionnel à la pression exercée sur le gaz », et celle de *Dalton* : « S'il y a un mélange de gaz en présence d'un seul solvant chaque gaz se comporte comme s'il était seul ».

Ces lois s'appliquent constamment dans l'analyse gazométrique.

Méthode des absorbants

Pour analyser un mélange de gaz sans action chimique les uns sur les autres on fait agir sur ce mélange des corps absorbants soit à l'état liquide, soit à l'état solide. Mais avec les liquides l'absorption est plus rapide, aussi les utilise-t-on de préférence. Dans une éprouvette à gaz on a un volume déterminé du mélange gazeux, on y introduit le réactif absorbant à l'aide d'une pipette courbe. Pour faciliter l'absorption des gaz on doit agiter le liquide absorbant, ce qui augmente la surface de contact de ce liquide avec le gaz à absorber. A cet effet on retire l'éprouvette de la cuve, on la bouche avec le pouce et on agite ; à la fin de l'opération on la replace sur la cuve. On attend quelques minutes que l'équilibre de température soit rétabli et on lit alors le volume occupé par la masse de gaz après absorption. On fait agir successivement les différents réactifs dans un ordre tel que chacun d'eux n'enlève au mélange qu'un seul gaz à la fois, quand cela est possible.

Analyse des gaz dans une atmosphère

Cette opération comporte deux temps, d'abord le prélèvement d'une certaine quantité du gaz à analyser puis l'application à ce gaz de la méthode d'absorption.

Le prélèvement peut être effectué soit en ouvrant une ampoule scellée vide au sein de l'atmosphère à étudier, ampoule qui sera scellée ensuite pour être transportée au laboratoire, soit plus simplement, s'il s'agit d'analyser les gaz de l'atmosphère entourant le griffon, en remplissant une bouteille d'eau minérale et en la vidant au-dessus du griffon, le gaz à analyser prenant la place de l'eau. La bouteille est aussitôt bouchée et paraffinée. Dans ce cas, l'analyse doit être faite assez rapidement (étanchéité relative du bouchon ou même dans le cas de l'ampoule scellée phénomène de radioactivité de période très courte).

Les appareils que nous avons utilisés pour l'application de la méthode d'absorption comportent un mesureur dans lequel on peut faire arriver directement le mélange gazeux à analyser. Nous allons maintenant décrire ces appareils.

BURETTE DE BUNTE :

Elle est constituée essentiellement par un tube gradué d'un peu plus de 110 cm³, muni d'un prolongement capillaire à ses deux extrémités. Le zéro de la graduation est à quelques centimètres au-dessus de l'extrémité inférieure ; les 5 premiers cm³ au-dessous du zéro sont eux-mêmes gradués. La division 100 est à l'affleurement du capillaire supérieur. La burette porte au milieu du capillaire inférieur un robinet ordinaire. Le capillaire supérieur est surmonté d'une coupelle de même diamètre que la burette ; un trait y limite une capacité de 25 cm³. Entre le capillaire supérieur et la coupelle se trouve un robinet à trois voies (fig. 1) permettant de faire communiquer :

- a) la burette avec la coupelle ;
- b) la burette avec l'extérieur ;
- c) la coupelle avec l'extérieur.

Les schémas ci-après (fig. 2), montrent très simplement le fonctionnement de ce dispositif.

Manipulation : on fait communiquer la burette avec un flacon plein d'eau saturée de ClNa (car ici les manipulations se font sur l'eau et non sur le mercure et on sait que les gaz sont moins solubles dans une solution saturée de ClNa que dans l'eau pure). On ouvre alors les deux robinets, on remplit complètement la burette, l'eau devant monter jusqu'au trait de l'entonnoir ; puis on met en communication l'extrémité effilée du robinet à trois voies

avec la source gazeuse et on abaisse le flacon A ; le gaz passe ainsi dans la burette. Lorsque celle-ci contient environ 102 à 103 cm³ de

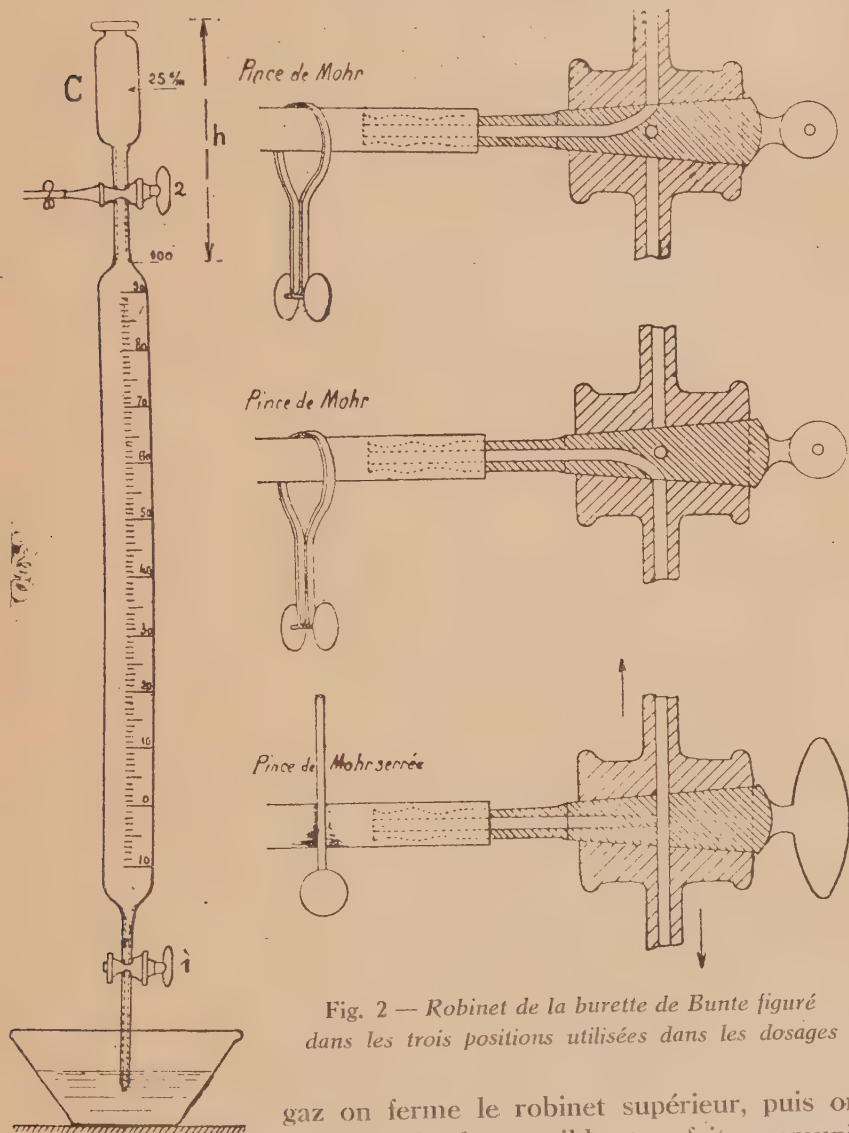


Fig. 1
Burette de Bunte

Fig. 2 — Robinet de la burette de Bunte figuré dans les trois positions utilisées dans les dosages

gaz on ferme le robinet supérieur, puis on soulève A le plus possible et on fait communiquer la burette avec l'entonnoir de façon à chasser doucement le gaz jusqu'à ce que le liquide atteigne la division 100,4 et on ferme le robinet supérieur. Le volume représente exactement 100 cm³ et se trouve sous la

pression atmosphérique plus la pression de la colonne d'eau qui se trouve dans l'entonnoir. Toutes les autres mesures doivent être effectuées sous cette pression.

Absorption : Pour amener les solutions absorbantes dans la burette, on fait communiquer l'extrémité inférieure de la burette avec une trompe à eau, on ouvre le robinet inférieur, on aspire l'eau de la burette jusqu'au robinet inférieur et on ferme celui-ci. Puis on met l'absorbant dans une petite capsule dans laquelle on plonge l'extrémité inférieure de la burette et on ouvre le robinet inférieur ; par suite de la pression réduite qui existe dans la burette, la solution absorbante monte dans celle-ci. On ferme le robinet inférieur ; on saisit la burette et on agite, on plonge de nouveau dans la solution. On répète cette opération jusqu'à ce que la solution absorbante ne monte plus dans la burette. Pour que la mesure soit correcte il faut retrouver l'état initial. Pour cela, à l'aide de la trompe à eau on fait arriver l'absorbant jusqu'au robinet inférieur ; on plonge la pointe de la burette dans une capsule remplie d'eau ; quand l'eau ne monte plus dans la burette on ferme le robinet inférieur et on fait couler l'eau de l'entonnoir jusqu'à ce qu'on arrive à la pression primitive, et on procède alors à la lecture. La différence entre les deux lectures donne le pourcentage de gaz absorbé.

On recommence la même opération pour chaque absorbant.

APPAREIL HERMANN MORITZ :

C'est l'appareil d'Orsat modifié. Il se compose essentiellement d'un mesureur et de tubes laboratoires. Une rampe constituée d'un tube capillaire, et des robinets permettent de mettre en relation les laboratoires avec le mesureur. Les laboratoires sont à double barbotage, ce qui assure l'absorption complète et rapide des gaz par les réactifs. Ces laboratoires sont entièrement démontables et d'une étanchéité parfaite. Le mesureur est relié à un appareil moto-niveleur constitué par une capacité variable (poire en caoutchouc) reliée elle-même à un tube d'équilibre en communication avec l'atmosphère et normalement isolé. La capacité variable occupe au repos son volume maximum grâce à l'élasticité de ses parois. Le niveau de l'eau atteint alors le bas du mesureur. Pour la manœuvre on diminue le volume de la capacité en l'écrasant. L'eau monte alors dans le mesureur et chasse l'air qu'il contient. En laissant l'appareil revenir à sa position l'eau est appelée dans la

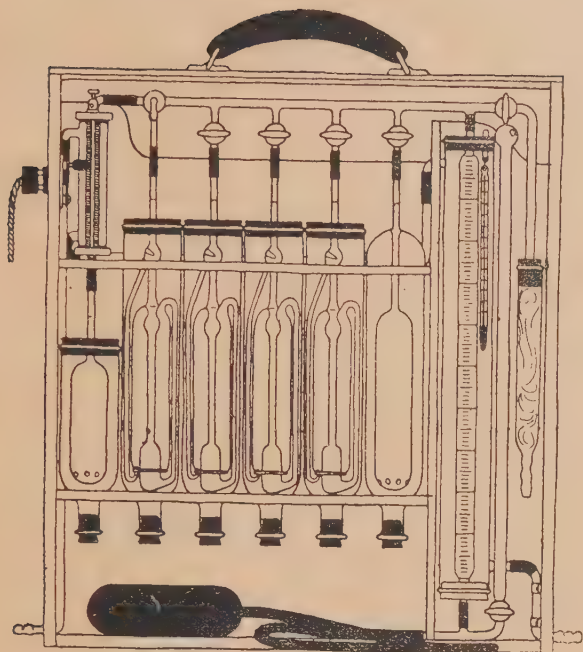


Fig. 3. — Appareil Hermann Moritz

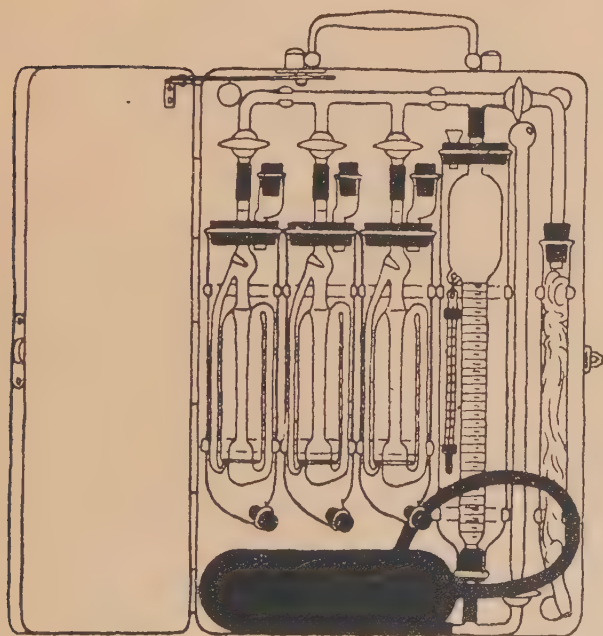


Fig. 4. — Appareil à trois laboratoires, portatif

poire et les gaz entrent dans le mesureur que l'on a mis en relation avec la source gazeuse. En comprimant doucement la poire, l'eau passe dans le mesureur, chassant les gaz dans le barboteur dont le robinet est ouvert. Chaque fois, le réactif absorbe une partie du gaz et au bout d'un certain nombre de barbotages le volume gazeux ne diminue plus. L'absorption est alors complète et on lit le volume gazeux restant. On recommence la même opération pour chaque barboteur. La lecture de volume se fait à la pression atmosphérique ; pour cela on ouvre la communication avec le tube d'équilibre et on manœuvre la poire de façon à amener le liquide au même niveau dans le mesureur et dans le tube, on fait alors la lecture. Un robinet à trois voies permet de faire communiquer le mesureur :

- a) avec l'atmosphère ;
- b) avec la source de gaz ;
- c) avec les barboteurs en isolant l'appareil de l'extérieur.

Cet appareil comporte aussi un tube à combustion, fonctionnant à l'électricité, permettant de doser l'hydrogène et certains carbures d'hydrogène.

Le mesureur est entouré d'un manchon plein d'eau permettant de faire les mesures à température relativement constante.

Détermination des gaz dissous et semi combinés

Nous avons utilisé la méthode d'A. Gauthier, modifiée par Legor et ses collaborateurs. L'appareil se compose essentiellement d'un ballon B qu'on peut chauffer et qui est en relation d'une part avec un flacon F à deux tubulures contenant l'eau à analyser et d'autre part avec la cuve à mercure. La différence de niveau du liquide dans le ballon et du mercure dans la cuve est d'environ un mètre. Le tube à dégagement, faiblement incliné, joue le rôle de tube barométrique. Le flacon F relié au ballon par l'intermédiaire du tube T porteur d'un robinet R est relié d'autre part à l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube à chaux sodée. Le fonctionnement de ce dispositif est le suivant : 200 cm³ d'une eau quelconque sont introduits dans le ballon B, le tube T étant rempli de l'eau à analyser. Le contenu de B est porté à l'ébullition, le robinet R étant maintenu fermé. Quand tout dégagement a cessé sur la cuve à mercure on arrête le chauffage. La vapeur qui remplit le

ballon et le tube se condense et il se fait un vide partiel, le mercure aurait tendance à monter mais à ce moment-là on ouvre le robinet R et grâce à la dépression existant en B, une certaine quantité d'eau passe du flacon F dans le ballon B. On ferme alors le robinet et on porte à l'ébullition.

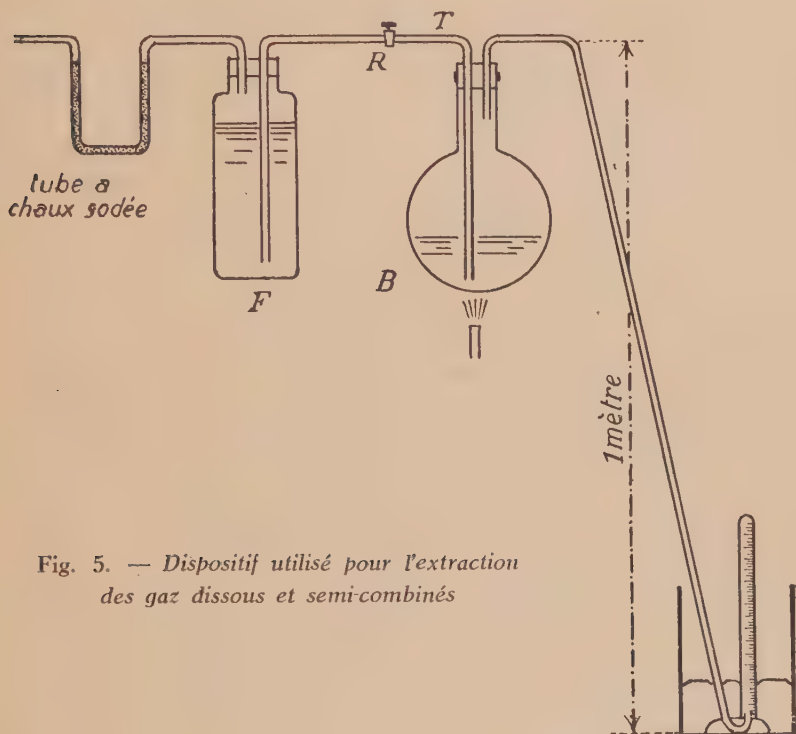


Fig. 5. — Dispositif utilisé pour l'extraction des gaz dissous et semi-combinés

Tous les gaz contenus dans cette eau sont chassés dans l'éprouvette remplie de mercure. Ces gaz peuvent ainsi être mesurés et la quantité d'eau dans laquelle ils étaient dissous est donnée par la différence des pesées du flacon F avant et après la manipulation.

On obtient ainsi le volume total de gaz.

En introduisant ensuite à l'aide de pipettes courbes, les absorbants appropriés on peut connaître la composition du gaz dont on vient de déterminer le volume.

Le résultat final est rapporté à un litre, c'est-à-dire qu'il fait connaître le volume de gaz dissous dans un litre d'eau, ce gaz

étant mesuré à 0° et 760. Pour cela, on applique la formule suivante :

$$V_0 = \frac{V (H - h) 1000}{(1 + \alpha t) 760 \times a}$$

V_0 = Volume rapporté à 1 litre d'eau à 0° et 760 ^{mm}.

V = Volume lu en cm³.

H = Pression atmosphérique

h = Tension de la vapeur d'eau } en ^{mm}. de mercure.

t = Température à laquelle a été faite la lecture.

a = Volume d'eau analysé en cm³.

α = Coefficient de dilatation des gaz ($\alpha = 0,00367$).

PRÉCISION DES EXPÉRIENCES.

Dans la méthode utilisée, on pèse une masse d'eau de l'ordre de 100 grammes à un demi-gramme près. Puisqu'on fait deux pesées, l'erreur de la masse est de 1 %.

La mesure du volume de gaz dégagé, 10 cm³ environ, est faite à 0,1 cm³ près, ce qui fait encore une erreur relative de 1 %.

La température peut être considérée comme constante à un degré près ; puisque nous faisons une erreur inférieure à 1/300°, nous la négligerons. Nous admettons donc que nous pouvons déterminer les volumes de gaz totaux dissous dans une masse donnée d'eau à environ 2 % près.

Ces prévisions sont justifiées par les deux séries de mesures suivantes effectuées sur les gaz dissous dans une eau distillée :

	Gaz totaux	CO ²	O ²	Résidu
1 ^{re} mesure	24,8	2,80	7,2	14,8
2 ^{me} mesure	24,96	2,85	7,3	14,81

On constate que les mesures correspondantes diffèrent entre elles de moins de 2 %.

D'ailleurs, les quantités d'oxygène et d'azote trouvées dans les deux séries de mesures sont à peu près celles qui correspondent

à la dissolution de ces gaz dans l'eau distillée, en supposant applicables les lois de Henry et de Dalton. On a :

Oxygène :

Volume mesuré	7,2-7,3
» calculé	7,3

Azote :

Volume mesuré	14,8
» calculé	13,5

METHODES CHIMIQUES

Celles-ci ne se distinguent pas essentiellement des méthodes de dosage des corps chimiques dissous, autres que les gaz, et comportent le plus souvent des opérations volumétriques.

Pour les gaz dont nous nous sommes occupée dans ce travail : hydrogène sulfuré, gaz carbonique et oxygène, les méthodes chimiques peuvent non seulement, comme nous l'avons déjà indiqué, nous permettre de contrôler les résultats de l'analyse gazométrique, lorsque les quantités de gaz à doser tombent dans le domaine d'application commun aux deux méthodes, mais de plus, ces méthodes nous permettent d'atteindre des quantités de gaz dissous ou existant dans une atmosphère limitée, difficile à mesurer commodément par la méthode gazométrique.

Dosage de l'hydrogène sulfuré

Les quantités de H^2S contenues dans les eaux que nous avons examinées sont assez faibles, de l'ordre du centimètre cube dans les conditions normales (0° et 760^{mm}).

Les essais de déterminations gazométriques de ces faibles quantités de gaz ne nous ayant pas donné satisfaction, nous avons fait le dosage chimique par la méthode iodométrique, en tenant compte du fait que les analyses antérieures, comme nos analyses personnelles, ont montré que les eaux sulfureuses étudiées renferment l'élément soufre sous forme de H^2S . Dans ces conditions, nous avons appliqué la méthode iodométrique ordinaire décrite dans la première partie de ce travail, et exprimé les résultats, d'une part

en milligrammes de soufre et d'autre part en volume de H²S correspondant à la quantité de soufre trouvée.

Dosage de l'anhydride carbonique

Nous avons appliqué la méthode de Treadwell correspondant au cas de mélange de CO² libre et des bicarbonates et au mélange des bicarbonates et des carbonates. Nous résumerons brièvement :

Dosage de CO² libre en présence de CO² des bicarbonates :
une première portion de l'eau à analyser est titrée en présence de méthyl orange par HCl N/10 et on calcule CO² des bicarbonates : soit n cm³ versés.

$$\text{CO}^2 \text{ des bicarbonates} = n \times 0,0044$$

On traite une deuxième portion de la même eau par Cl²Ba en excès, puis par un excès de baryte N/10 et on titre l'excès de cette dernière par HCl N/10 en présence de phtaléine. Si x est la quantité de baryte utilisée, y la quantité de HCl versée et n la quantité de HCl utilisée dans le premier essai, on a :

$$\text{CO}^2 \text{ libre} = [(x - y) - n] \times 0,0022$$

Dosage d'un mélange de bicarbonates et de carbonates : sur une portion, on titre l'alcalinité totale avec HCl N/10 et du méthyl orange. T = HCl utilisé.

Sur une autre portion, on dose CO² des bicarbonates ; pour cela, on traite une quantité mesurée de solution par un excès de NaOH N/10 et ensuite par un excès de Cl²Ba en présence de phtaléine. On titre ensuite la soude en excès par HCl N/10. Soit T_1 le nombre de centimètres cubes de NaOH et t la quantité de HCl correspondant à NaOH en excès ; pour transformer les bicarbonates en carbonates, on utilise : $T_1 - t$, d'où :

$$\text{CO}^2 \text{ des bicarbonates} = (T - t) \times 0,0044$$

$$\text{CO}^2 \text{ des carbonates} : (T + t - T_1) \times 0,0022$$

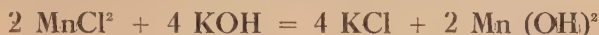
Dosage de l'oxygène dissous

Nous avons appliqué l'élégante méthode du Professeur Nicloux qui a bien voulu nous fournir lui-même l'outillage nécessaire et nous initier au maniement de l'appareil.

Nous lui exprimons ici notre vive gratitude.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE :

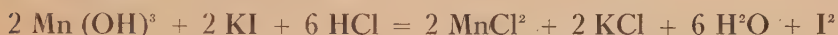
C'est celui de la méthode de Winckler. L'eau à analyser est rendue alcaline par une solution de potasse (laquelle renferme en outre de l'iodure de potassium). On y ajoute un sel manganeux, on précipite ainsi l'hydrate manganeux $Mn(OH)^2$



Une partie de cet hydrate, au contact de l'oxygène dissous, se transforme en hydrate manganique :



On acidule le milieu. Dans ces conditions, l'oxyde manganique se comporte comme un oxydant vis-à-vis de l'iodure de potassium : l'iode est libéré en même temps que l'oxyde manganique est régénéré en donnant le sel correspondant à l'acide employé. Si on emploie HCl, on aura :



L'examen des trois réactions montre que l'oxyde manganique joue le rôle de vecteur pour l'oxygène : grâce à lui l'oxygène dissous dans l'eau, oxyde l'iodure de potassium en libérant 2 I par chaque atome de gaz contenu dans le liquide analysé.

127 gr. d'iode correspondent donc à 8 gr. d'oxygène.

APPAREIL.

Il se compose essentiellement d'un tube en verre à deux branches (A et B) en forme d'Y renversé dans lequel se trouve emprisonnée, grâce à 3 pointes rentrantes (r) une bille de verre (b). Ce tube est exactement jaugé jusqu'à un trait circulaire gravé à 5 ou 10 m/m du bord supérieur et il peut être fermé par un bouchon de caoutchouc très souple à un trou, traversé par un tube semi-capillaire (t).

DOSAGE.

Le tube étant rempli avec l'eau à analyser, on introduit dans la branche A, au

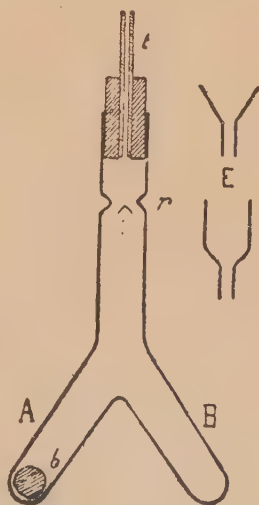


Fig. 7. — Appareil du Professeur Nicloux

moyen d'un long tube effilé, la solution de potasse iodurée (0,06 à 0,6 cm³ suivant le volume d'eau) : dans la branche B on introduit par le même moyen, 0,04 à 0,4 cm³ de la solution de sulfate de manganèse. On ferme le tube avec le bouchon que l'on enfonce jusqu'au trait de jauge. Tenant alors l'appareil dans la main droite, dont l'index bouche l'extrémité du tube semi-capillaire, on l'incline de façon à faire passer la bille d'une branche dans l'autre, ce qui permet le mélange des deux réactifs au sein de l'eau. Si celle-ci contient de l'oxygène, on s'en aperçoit à l'apparition de la teinte rouille de l'hydrate manganique formé. On attend une minute ou deux, puis on passe en milieu acide : pour cela, on introduit 3 gouttes d'acide phosphorique pour chaque 5 cm³ d'eau. Du fait de la densité élevée, l'acide descend dans le tube. Les hydrates de Mn se dissolvent en même temps que l'iode prend naissance, communiquant au liquide une teinte jaune d'autant plus accentuée qu'il y a plus d'oxygène dans l'eau. Il suffit de titrer cet iode. Pour cela, on débouche le tube et on verse son contenu dans un récipient approprié. Le bouchon et le tube sont rincés avec le moins d'eau possible. Puis on verse la solution d'hyposulfite N/100 petit à petit en agitant. Lorsque la coloration jaune a presque complètement disparu, on ajoute 1 à 2 gouttes de la solution d'empois d'amidon. On verse alors l'hyposulfite goutte à goutte jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse.

Soit V le volume du tube jaugé, *a* le volume de la solution alcaline, *b* le volume de la solution de SO⁴Mn le volume de l'eau soumis à l'analyse est : $V - (a + b)$.

Soit enfin, N le nombre de cm³ de la solution d'hyposulfite employée, on aura :

Oxygène en mgr. correspondant à la quantité d'hyposulfite utilisée = $N \times 0,08$.

Oxygène exprimé en milligrammes par litre d'eau :

$$\frac{N \times 0,08 \times 1000}{V - (a + b)} = \frac{N \times 80}{V - (a + b)}$$

On passe facilement du poids de l'oxygène exprimé en mgr. au volume exprimé en cm³ à 0° et 760 m/m en multipliant le nombre de mgr. par 0,7.

Résultats généraux

Nous avons d'abord essayé de comparer sur des exemples simples la valeur relative des résultats obtenus par gazométrie et par voie chimique.

Nous avons commencé par une série d'expériences sur l'eau distillée qui, en principe, ne renferme que de l'oxygène, de l'anhydride carbonique et de l'azote atmosphérique dissous. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	GAZOMÉTRIE				ANALYSE CHIMIQUE	
	Résultats exprimés en cm ³ par litre				Résultats exprimés en volume (cm ³)	
	Gaz totaux	CO ²	O ²	Résidu (N)	CO ²	O ²
1 ^{re} mesure ..	24	1,6	7,2	15,4	1,77	7,2
2 ^{me} mesure ..	24,8	2,4	7,2	15,2	2,3	7,2
3 ^{me} mesure ..	25,3	2,9	7,3	15,1	2,98	7,2
4 ^{me} mesure ..	25,3	2,9	7,3	15,1	2,98	7,2

Nous avons fait ensuite des expériences sur les eaux minérales diverses. Ainsi pour une eau riche en acide carbonique comme la Source Pauline (bassin de Vals), nous avons obtenu les chiffres suivants :

A) Par voie chimique :

Nous avons utilisé la méthode de Treadwell pour un mélange de bicarbonates et de gaz carbonique libre :

CO ² libre	1748 mg. par litre
CO ² semi-combiné	100 » » »
CO ² total	1848 » » »
O ² dissous	zéro

B) Par gazométrie :

Le dosage a été effectué par la méthode de Legor sur 40 gr. d'eau. On a obtenu :

Gaz totaux dégagés	39,5 cm ³
Lecture après absorption par la potasse.	0,5 »
Lecture après absorpt. par le pyrogallol.	0,5 »

ce qui donne, après les corrections de température et de pression, 1800 mg. de CO^2 total par litre, et zéro d'oxygène dissous.

Ainsi on obtient une bonne concordance entre les chiffres trouvés par deux méthodes absolument différentes, et comme la méthode chimique employée est une méthode classique de valeur éprouvée, ces expériences justifient la méthode gazométrique utilisée.

Nous avons effectué ensuite quelques mesures sur l'eau des stations étudiées au début de ce travail, mises en bonbonnes bouchées au liège et conservées au laboratoire pendant deux mois. Nous exposons brièvement les résultats obtenus :

Stations	GAZOMETRIE			VOIE CHIMIQUE	
	Gaz totaux	$\text{SH}^2 + \text{CO}^2$	O^2	SH^2	O^2 (1)
Montmirail	71	43,5	1,45	4,5	1,4
Gigondas	34,6	16,54	1,4	1,57	1,4
Montbrun {	Roches	21,36	2,85	2,24	1,33
	Platrières ..	43	17,12	0,67	1,68

Les chiffres de ce tableau montrent qu'il est possible de différencier des eaux minérales de même nature, par la détermination de la proportion des gaz totaux dissous comme par l'analyse ordinaire des composés minéraux contenus dans ces eaux.

En ce qui concerne l'oxygène dissous, le tableau montre, en outre, que la méthode gazométrique peut, à la rigueur, nous renseigner suffisamment sur la proportion de ce gaz dans l'eau minérale, mais comme caractère différentiel principal fourni par l'analyse des gaz, nous retiendrons surtout la teneur en gaz totaux dissous, la sulfuration totale et la proportion d'oxygène dissous pouvant nous renseigner surtout sur l'évolution de l'eau sulfureuse conservée.

(1) On remarque que les valeurs de O^2 obtenues chimiquement concordent sensiblement avec celles obtenues par gazométrie, ce qui démontre que la présence de $\text{H}^2 \text{S}$, dans le cas étudié, ne gêne pas pour la détermination de O^2 .

ETUDE GAZOMÉTRIQUE EN FONCTION DU TEMPS :

L'évolution de l'eau de ces quatre sources n'ayant pu être étudiée par suite d'empêchements imprévus, nous avons appliqué la méthode à l'étude des variations de l'eau sulfureuse de même catégorie, de Camoins-les-Bains (Marseille), au cours des 24 heures qui ont suivi son prélèvement, cette eau étant conservée en bouteilles bouchées au liège et renfermant une quantité importante d'air après les premières expériences.

Voici les résultats obtenus :

Opérations effectuées	VOIE GAZOMETRIQUE					VOIE CHIMIQUE	
	Gaz totaux	CO ² + SH ²	CO ² (1)	O ²	Résidu	SH ²	O ² (2)
1 ^{re} mesure ..	49,3	32,88	28,65	0	16,42	4,23	0
7 h. après .	35,4	18,08	17,42	0,78	16,54	0,66	0,7
24 h. après .	37	15	15	5,6	16,4	0	5,6

L'examen de ce tableau montre que l'eau des Camoins, embouteillée, et renfermant une assez grande quantité d'air après les premières mesures, perd rapidement une partie de ses gaz dissous ainsi que sa sulfuration. En effet le volume primitif qui était de 49,3 est passé au bout de 7 heures à 35,4. La sulfuration qui, après 7 heures, n'est plus que de 0,66, tombe à zéro au bout de 24 heures ; tandis que l'oxygène dissous, inexistant au début de l'expérience, fait son apparition dès la 7^{me} heure et atteint le volume de 5,6 cm³ en 24 heures. Quant à l'azote, la quantité dissoute dans l'eau des Camoins est un peu supérieure à celle trouvée dans l'eau distillée (15,4), mais elle ne varie pas au cours de l'évolution.

Ces expériences confirment, d'une part, celles de J. Petit sur l'évolution rapide de l'eau des Camoins au contact de l'air, et d'autre part permettent de conclure qu'au cours de la formation au sein de la terre de cette eau sulfatée calcique sulhydriquée, les gaz atteignent généralement une pression partielle supérieure à celle

(1) Ce chiffre est obtenu en retranchant de (CO² + SH²) obtenu par gazométrie, SH² obtenu par voie chimique.

(2) Voir note (1) page précédente.

qu'ils possèdent dans l'atmosphère, sauf pour l'oxygène qui a complètement disparu en milieu réducteur.

Enfin nous avons utilisé la méthode du professeur Nicloux, qui nous avait servi à contrôler nos dosages gazométriques d'oxygène, pour étudier l'importance du capsulage des bouteilles de l'eau minérale de la source Sextius à Aix-en-Provence. Pour cela, nous avons dosé l'oxygène dissous dans cette eau, au griffon puis dans l'eau prélevée au même moment et transportée au laboratoire :

a) en bouteilles de bière préalablement lavées au mélange sulfo-chromique, complètement remplies et bouchées sans introduction d'air ;

b) en bouteilles commerciales capsulées automatiquement devant nous.

Nous avons obtenu :

Oxygène dissous par litre

AU GRIFFON	AU LABORATOIRE			
	8 jours après		15 jours après	
	(a)	(b)	(a)	(b)
3,96	3,96	6,98	4,06	9,183

On constate qu'au bout de 8 jours la quantité d'oxygène contenue dans l'eau minérale n'a pas varié pour l'eau contenue dans la bouteille de bière et a presque doublé dans la bouteille capsulée. Au bout de 15 jours la quantité d'oxygène n'a presque pas varié dans la bouteille de bière alors qu'elle atteint 9,183 mg. dans la bouteille capsulée, ce qui correspond à peu près à la saturation d'un litre d'eau distillée.

Comme il ne semble pas possible d'attribuer la présence de l'oxygène dissous dans cette eau faiblement minéralisée, à une réaction chimique se produisant spontanément au sein de cette eau, nous admettons que dans le cas des bouteilles capsulées, il se fait peu à peu des rentrées d'air, ce qui ne se produit pas dans les bouteilles de bière.

Ainsi le dosage de l'oxygène dissous par la méthode du professeur Nicloux peut nous renseigner, dans certains cas particuliers, sur l'efficacité du capsulage des eaux minérales, question présentant un certain intérêt pratique.

RESUME GENERAL ET CONCLUSIONS

Dans notre travail, nous avons d'abord étudié la situation géographique, l'hydrogéologie, et les installations matérielles de chaque station. Nous avons mesuré ensuite les propriétés physico-chimiques et les variations de ces propriétés en fonction du temps, pour l'eau minérale embouteillée et conservée au laboratoire et nous avons comparé dans la mesure où cela était possible, les résultats d'analyse obtenus par nos prédécesseurs, avec les chiffres que nous avons trouvés nous-même. Nous en avons déduit pour chaque source, une appréciation sur les variations, pendant une longue période de la concentration des ions SO^1 et Cl , ainsi que de la sulfuration totale.

Nous avons ensuite essayé d'apprécier comment les diverses eaux minérales analysées se conservaient quand elles étaient puisées et embouteillées d'une manière spéciale (absence d'air dans les bouteilles). Nos résultats montrent que ces eaux sulfurées calciques sulhydriquées, se conservent bien, ce qui concorde avec les expériences antérieures de J. Petit sur l'eau sulfurée calcique de Camoins-les-Bains (près Marseille), et celles de M^{lle} T. Andrei sur les eaux sulfurées sodiques de Caldaniccia, Baracci et Guitera (Corse).

Nous avons complété ces modestes recherches d'hydrologie scientifique, par quelques renseignements concernant les indications et les contre-indications de ces eaux.

Enfin, après avoir résumé les principes généraux de l'analyse des gaz, nous avons décrit quelques dispositifs pratiques permettant de faire, sur les gaz dissous dans les eaux minérales ou entourant le griffon des sources, un certain nombre de mesures.

Avant de faire état de nos résultats, nous nous sommes efforcée d'apprécier leur précision en comparant les chiffres fournis respectivement par l'analyse gazométrique et par l'analyse chimique, généralement plus précise. Nous avons établi que la précision moyenne obtenue dans nos expériences était de l'ordre de 2 %.

L'étude de l'eau minérale embouteillée, par les méthodes indi-

quées, nous a montré que la détermination des gaz totaux dissous par gazométrie, facile à réaliser avec assez de précision, et la mesure très simple de la sulfuration totale par la liqueur titrée d'iode, sont des moyens pratiques pour caractériser une eau sulfurée calcique, au même titre que la détermination des autres constituants chimiques de l'eau.

En joignant à ces mesures le dosage de l'oxygène dissous, on peut suivre avantageusement l'évolution des eaux sulfureuses embouteillées (diminution progressive de l'hydrogène sulfuré et apparition de l'oxygène).

Nous avons, pour conclure, appliqué la méthode du Professeur Nicloux à la résolution du problème pratique du capsulage des bouteilles d'eau minérale. Pour cela, nous avons dosé l'oxygène dissous dans l'eau de la source Sextius (Aix-en-Provence) conservée dans des bouteilles de bière complètement remplies et dans des bouteilles capsulées. En résumé, conformément au programme que nous nous étions tracé, nous avons fait la monographie de trois sources dont l'exploitation est pratiquement abandonnée depuis de longues années, et montré quelles étaient les possibilités d'une réouverture souhaitable dans l'intérêt de la santé publique.

Nous avons pu apporter ainsi quelques précisions nouvelles sur la constitution chimique de ces eaux sulfureuses, ainsi que sur leur conservation.

Marseille, le 6 juillet 1942

VU ET APPROUVÉ :

Le Président de Thèse :

F. RIMATTEI

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen :

LUCIEN CORNIL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Aix, le 8 juillet 1942

Pour le Recteur, le Doyen délégué :

RAYNAUD

BIBLIOGRAPHIE

1° Ouvrages généraux

CONSTANTIN JAMES. — *Guide Pratique du Médecin et du Malade aux eaux minérales*, Paris, 1855.

DURAND-FARDEL. — *Traité thérapeutique des eaux minérales de France et de l'Etranger*, Paris, 1862.

BOURDON (I.). — *Guide des eaux minérales de la France, de l'Allemagne, de la Suisse et de l'Italie*, Paris, 1837.

LANDOUZY, GAUTIER (T.), MOUREU, DE LAUNEY, LAMARQUE, LALESQUE, CARNOT. — *Crénothérapie, Climatothérapie, Talassothérapie*, Paris, 1810.

RIMATTEI. — « *L'eau pure* ». *Com. Soc. Chim. France*, 25 mai 1937 ; *Revue Méd. France et Colonies*, 1927, t. I.

— « Dispositifs expérimentaux pour la mesure de la conductivité électrique des sérums et leur utilisation clinique ». *Soc. Biol. Marseille*, mars 1933.

ANDREI (T.). — Contribution à l'étude des eaux sulfureuses. *Thèse Pharmacie*, Marseille, 1940.

PETIT (J.). — Contribution à l'étude des variations des propriétés physico-chimiques des eaux sulfureuses. *Thèse Pharmacie*, Marseille, 1938.

TOUPLAIN. — *Analyse générale des eaux*.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (R.). — *Chimie Gazière*, Paris, 1933.

TREADWELL. — *Analyse quantitative*, Paris, 1912.

2° **Ouvrages spéciaux**

BERNARD. — *Rapport sur les eaux de Montbrun, Médecin de l'Etablissement, 1859.*

COUDRAY. — *Des eaux de Montbrun-les-Bains. Thèse Médecine, Montpellier, 1820.*

COURTET. — *Dictionnaire géographique, géologique, historique, archéologique et bibliographique des communes du Département du Vaucluse, 1876.*

GUÉRIN (Docteur). — *Eaux minérales de Vacqueyras. Almanach de l'Arrondissement d'Orange, 1810.*

FLAVARD (Docteur E.). — *Etude sur l'Etablissement Thermal de Montbrun, Paris, 1876.*

CHAMPEVILLE (P. DE) et CAILLET (R.). — *Carpentras et le Mont Ventoux, août 1934.*

LAZARE (H.). — *Étude sur les eaux minérales de Montbrun. Thèse de Médecine, Paris, 1876.*

PASCAL (M.). — *Contribution à l'étude clinique des eaux de Montbrun. Thèse de Médecine, Lyon, 1900.*

PASTOUR (J.). — *Etude sur les eaux minérales de Provence. Thèse de Médecine, Paris, 1913.*

ROCCANUS (Docteur). — *Notes sur les eaux de Montbrun, 1888.*

ROCHETIN. — *Mémoires de l'Académie de Vaucluse, 1855.*

SALIGNON (J.-F.). — *Aperçu sur les eaux minérales de Montmirail. Thèse de Médecine, Montpellier, 1821.*

VAUQUELIN. — *Rapport de l'Académie de Médecine sur l'eau sulfureuse de Montmirail, 1818.*

VIDAL (J.). — *Etude sur Montbrun-les-Bains et ses eaux minérales, Paris, 1880.*

Bulletin Historique et Archéologique du Vaucluse, mai 1879.

Rapport sur les eaux de Gigondas dites de Vacqueyras, par le Médecin-Inspecteur, mai 1826.

Procès-verbal de visite de l'Ingénieur des Mines aux eaux minérales de Montmirail-Vacqueyras (Vaucluse), nov. 1935.

LEGOR, TLHAMI et VALENSI. — Les eaux de la région d'Aleamar-Koy, *Institut d'Hydrologie et Climatologie*, t. X, 1935.

NICLOUX (M.). — Dosage de l'oxygène dissous. *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*, 1930, XII, 2010.

Table des Matières

INTRODUCTION	9
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

ETUDE PARTICULIÈRE DES STATIONS

Techniques utilisées	11
Station de Montmirail	14
Propriétés physico-chimiques de l'eau sulfureuse de Montmirail	15
Station de Gigondas	26
Station de Montbrun	31
Résumé et conclusions de l'étude particulière des stations	44

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE DES GAZ

Généralités	47
Méthodes gazométriques	48
Méthodes chimiques	57

RÉSUMÉ GÉNÉRAL ET CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE
